

THÈSES

PRÉSENTÉES DEVANT LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR
Claude PASCAUD
Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

POUR L'OBTENTION DU TITRE
D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PREMIÈRE THÈSE. — ETUDE CHIMIQUE DES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM
DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 Mars 1952 devant la Commission d'examen

MM. Louis HACKSPILL.....	Président
André CHRETIEN.....	} Examinateurs
Jacques BENARD.....	

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : PASCAUD

Prénom : Claude

Date de soutenance : 19 Mars 1952

Numéro d'ordre : 365

PASCAUD (C.)

Etude chimique des alliages
titane-aluminium.

Lyon, 1953.

73 p , fig.

Th. Ing. Doc., Paris, 1952. N° 365

PASCAUD (C.)

Etude chimique des alliages
titane-aluminium.

Lyon, 1953.

73 p., fig.

Th. Ing. Doc., Paris, 1952. N° 365

PASCAUD (C.)

Etude chimique des alliages
titane-aluminium.

Lyon, 1953.

73 p., fig.

Th. Ing. Doc., Paris, 1952. N° 365

PASCAUD (C.)

Etude chimique des alliages
titane-aluminium.

Lyon, 1953.

73 p., fig.

Th. Ing. Doc., Paris, 1952. N° 365

T H E S E S

présentées devant la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

par Claude P A S C A U D
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

pour l'obtention du titre
d'INGENIEUR-DOCTEUR

1^{ère} Thèse : Etude chimique des alliages titane-aluminium
2^{ème} Thèse : Propositions données par la Faculté

soutenue le 19 Mars 1952.
devant la Commission d'Examen

Louis HACKSPILL Président

André CHRETIEN }
Jacques BENARD } Examineurs

T H E E N

Verbonden met de Faculteit der Letteren

in Universiteit de Leiden

Van de Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880



De Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880

De Leiden 1880

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LEVY	T	Physiologie comparée.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
De BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TESSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Geologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Supérieure).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Melle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)

CHRETIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie-Physique.
RIVIERE		Géologie (P.C.B.)
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS		Physique.
A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
MAX MORAND		Physique.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.)
EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
de CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HERITIER		Génétique.
GRIVET	T	Radio Electricité.
PONCIN		Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL		Mathématiques générales.
QUELET		Chimie (P.C.B.)
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMPETIER		Chimie appliquée.
CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG		Pétrographie.
TRILLAT		Physique (P.C.B.)
WIEMANN		Chimie (P.C.B.)
LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
JACQUINOT		Physique (P.C.B.)
VASSY		Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL		Chimie (P.C.B.)
HOCART		Minéralogie.
MACHEBOEUF		Microbiologie.
J.P. MATHIEU		Physique (P.C.B.)
COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
MAY		Biologie animale (P.C.B.)

Secrétaire Ch. MONIER

1944-1945

A mon Maître

Monsieur le Professeur Jean CUEILLERON

A mes Parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552216_0041

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-physique générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de M. le professeur CUEILLERON. Ces quelques lignes sont bien insuffisantes pour lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour le remercier d'avoir su me communiquer la passion de la recherche, condition essentielle d'un travail fécond.

Je remercie très vivement la Société d'Electro - Chimie d'Ugine et tout particulièrement M. Charles LONG, Directeur au Service des Recherches, de la bourse et de l'appui matériel qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ma reconnaissance va tout particulièrement au Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, M. le professeur LICHTENBERGER et à MM. les professeurs Edmond et Albert BANDERET et Albert HEROLD pour l'aide bienveillante et les précieux conseils que j'ai toujours trouvés auprès d'eux.

Que MM. AUBERT et GIVORS de l'Usine des Clavaux de la Société d'Electro-Chimie d'Ugine, M. GUILLAUBEY, Professeur agrégé au Lycée de St. Etienne, M. Marc LUDWIG, Chef de Laboratoire à la Société Alsacienne de Constructions Mécaniques de Mulhouse, et M. Jacques ROBIN, Ingénieur-Chimiste E.C.I.L., du Laboratoire du Professeur BENARD veuillent bien trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur précieuse collaboration.

Enfin, je ne saurais trop dire combien l'esprit de franche camaraderie qui règne dans notre laboratoire a facilité et rendu plus fructueux le travail de chaque jour.

INTRODUCTION

Le présent mémoire résume une étude de la préparation au Laboratoire d'alliages titane-aluminium et des propriétés chimiques de ces alliages.

Un premier chapitre traite de l'obtention de l'oxyde de titane pur, matière nécessaire à l'obtention des alliages, à partir des minerais du type "ilménite". La lecture d'un mémoire ancien (1) et certaines constatations expérimentales nous ont amené à étudier l'action du tétrachlorure de titane sur les oxydes métalliques et à en tirer un nouveau mode d'obtention de l'oxyde de titane (2).

La préparation des alliages titane-aluminium fait l'objet du second chapitre. C'est le procédé aluminothermique qui est à la base de cette préparation. Les difficultés que suscite habituellement l'aluminothermie pratiquée sur une faible quantité de matière ont été levées par l'emploi de fondants judicieusement choisis; de plus la température de réaction a été élevée par l'apport d'oxygène soit sous forme gazeuse, soit sous forme de combinaisons peu stables. Nous avons ainsi obtenu avec un excellent rendement des alliages chimiquement homogènes et à faible teneur en impuretés.

La formation de laitiers au cours de ces opérations fera l'objet d'une étude particulière en raison du réel intérêt qu'elle présente pour éclaircir le mécanisme de la réaction.

L'analyse des alliages titane-aluminium est examinée dans le troisième chapitre. Elle présente des difficultés tant en raison de la prodigieuse inertie chimique de certains types d'alliages que de la faible teneur des impuretés telles que l'oxygène et l'azote.

Dans le quatrième et dernier chapitre, il est question des propriétés chimiques des alliages titane-aluminium. L'examen de ces propriétés suggère un classement logique des divers types d'alliages que nous avons rencontrés. A cet égard, l'action des bases alcalines présente un haut intérêt, puisqu'elle est susceptible de conduire, dans des conditions particulières, à du titane métallique pulvérulent.

CHAPITRE I

Obtention d'oxyde de titane à partir de l'ilménite.
Action du tétrachlorure de titane sur les oxydes métalliques .

L'ilménite est constitué, en théorie tout au moins, par du métatitanate ferreux que l'on formule habituellement TiO_3Fe . En fait, on englobe sous cette dénomination un grand nombre de minerais dans lesquels le fer est en partie au degré d'oxydation + 2, en partie au degré d'oxydation + 3 ; de plus le rapport Fe/Ti y est variable. C'est ainsi que nous avons opéré sur une ilménite répondant à la composition suivante :

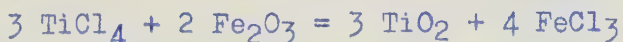
TiO_2	:	56 %
FeO	:	6
Fe_2O_3	:	30
divers	:	8

(principalement oxydes de manganèse, vanadium, silice et alumine) .

Friedel et Guérin (1) ont signalé l'action du tétrachlorure de titane sur le "fer titané", ce terme désignant une titanomagnétite de l'île de Kragerø, en Norvège.

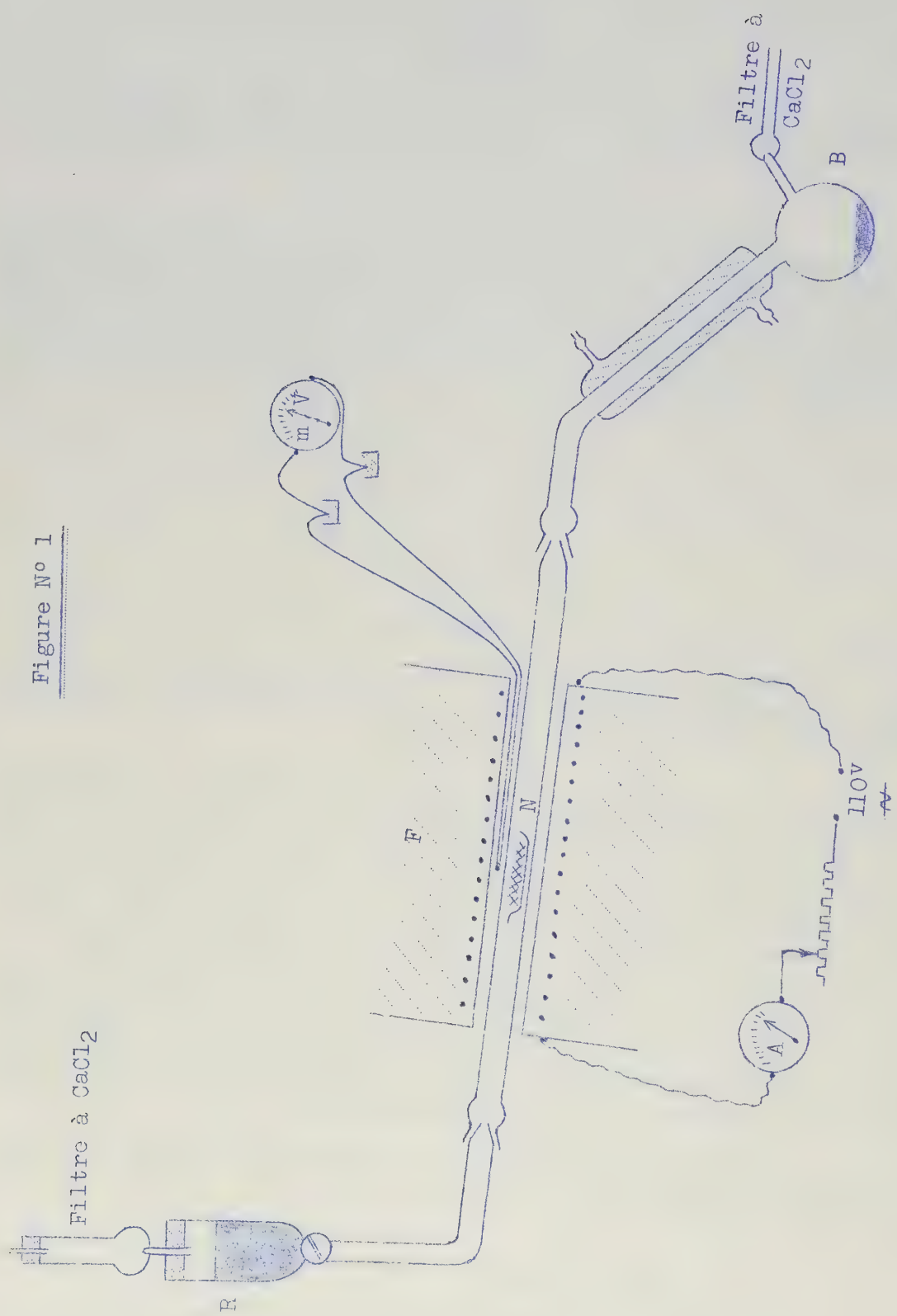
Nous avons tout d'abord étudié l'action du tétrachlorure de titane sur le sesquioxyde de fer. Le tétrachlorure de titane est préparé par la méthode de Camboulives (3) qui consiste à faire agir vers 450° les vapeurs de tétrachlorure de carbone sur de l'oxyde de titane sec mais de préférence non calciné; on sait en effet que les oxydes métalliques calcinés sont notablement moins réactifs que ces mêmes oxydes obtenus par simple déshydratation des hydroxydes . On rectifie avec le plus grand soin le produit obtenu pour en éliminer l'excès de tétrachlorure de carbone on achève de le purifier par chauffage à reflux sur des copeaux de cuivre de façon à en éliminer le chlore. Ces opérations doivent être effectuées dans des appareils préalablement desséchés et isolés de l'humidité atmosphérique de façon à éviter l'hydrolyse du tétrachlorure de titane.

A 400°C, à la température atmosphérique et en l'absence d'humidité le tétrachlorure de titane réagit sur l'oxyde ferrique suivant l'équation :



Le chlorure ferrique se sublime à 316°C sous 760 mm sous forme de paillettes dorées. L'appareil utilisé est représenté sur la figure I. Le sesquioxyde de fer placé dans la nacelle N est chauffé par un four électrique F. Le tétrachlorure de titane placé dans le

Figure N° 1



réservoir R s'écoule goutte à goutte. Les vapeurs sont recueillies dans le ballon B placé à la sortie d'un réfrigérant. La température est repérée au moyen d'un couple platine-platine rhodié. Le graissage des robinets et rodages est effectué au moyen de graisse de silicone. Leur résistance en présence de tétrachlorure de titane est excellente mais on ne peut pas en dire autant de leur tenue au vide à chaud.

La réaction est très rapide; si la vitesse de passage des vapeurs de chlorure de titane est convenable il n'y a pas trace de produits liquides, preuve que tout le chlorure de titane a réagi. On peut d'ailleurs déceler la fin de la réaction à l'apparition des premières gouttes de distillat liquide à la sortie du réfrigérant.

On retrouve dans la nacelle qui contenait l'oxyde de fer de l'oxyde de titane à peu près incolore, cristallisé sous forme de rutil et ne contenant plus que des traces indosables de fer. Nous avons ensuite effectué cette réaction sur de l'ilménite enrichie par voie magnétique, destinée à la fabrication de blanc de titane par le procédé "à l'acide" (4), et répondant à la composition déjà donnée précédemment. L'appareillage décrit ci-dessus est quelque peu modifié : le tube laboratoire est en quartz avec rodage normalisé en Pyrex. Par suite de la présence de fer à l'état bivalent dans l'ilménite, nous avons dû abaisser la pression à 25-30mm de Hg et opérer à des températures de l'ordre de 850-900°C; en effet le chlorure ferreux ne distille qu'à 1026°C sous la pression atmosphérique. Le vide nécessaire est effectué par une trompe à eau, toutes précautions étant prises pour éviter la présence d'humidité dans l'appareil.

Dans ces conditions, l'action du tétrachlorure de titane conduit à une réaction tout à fait analogue à la précédente, avec départ du fer sous forme de chlorures ferreux et ferrique. Le chlorure ferreux se présente sous l'aspect de plaquettes nacrées. On retrouve dans la nacelle de l'oxyde de titane incolore, cristallisé, comme précédemment sous forme de rutil, il ne contient plus que des traces de fer mais ne titre que 97-98 % en oxyde de titane pour une raison que nous allons préciser dans un instant.

Nous avons cherché à savoir ce que deviennent les autres oxydes habituellement présents dans l'ilménite : silice, alumine, zircone, oxydes de manganèse, vanadium, chrome et étain pour ne citer que les principaux. Pour cela, nous avons fait agir le chlorure de titane sur ces différents oxydes pris séparément et dans les conditions de l'attaque précédente, c'est-à-dire 850-900°C et 25-30mm de Hg. On constate que ces divers oxydes sont éliminés sous forme de chlorures qui distillent, se subliment ou sont entraînés par l'excès de vapeurs de chlorure de titane : c'est le cas des oxydes de zirconium, manganèse, vanadium, étain; par contre, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est difficile à éliminer. La silice et l'alumine, libres ou combinées à l'état de silicoaluminates ne réagissent pas et on les retrouve intégralement dans l'oxyde de titane formé; ceci explique pourquoi nous avons obtenu, lors des essais précédents, de l'oxyde de titane titrant seulement 97-98 % en TiO_2 .

Il nous paraît essentiel d'opérer à la température indiquée. En effet, dès 950°C nous avons constaté que la vitesse de réaction du chlorure de titane sur les oxydes métalliques s'abaissait notablement. Au delà de 1000°C c'est la réaction inverse qui se trouve favorisée : l'action du chlorure ferrique sur l'oxyde de titane conduit à la formation de petites quantités de chlorure de titane-IV mais cette réaction inverse reste encore très limitée à la température de 1000°C.

On a donc au total :



la réaction se produit de droite à gauche à partir de 1000°C.

Il est possible de fonder sur ce principe une méthode de traitement des minerais de titane du type ilménite en vue d'en extraire l'oxyde de titane.

Il nous a paru intéressant de préciser l'effet chlorurant du chlorure de titane sur quelques autres oxydes de métaux usuels. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus et n'appelle aucun commentaire particulier. On note simplement que, dans l'ensemble, l'activité chlorurante du chlorure de titane paraît un peu inférieure à celle des chlorures de silicium et de carbone, tout au moins d'après les rares données de la littérature.

Figure N° 2

Chloruration de quelques oxydes métalliques par : SiCl_4 , CCl_4 et TiCl_4			
(Température à laquelle la réaction est complète)			
	CCl_4	SiCl_4	TiCl_4
SnO_2	500°	350°	600°
As_2O_3	335°	300°	340°
Sb_2O_3	-	360°	450°
Bi_2O_3	-	380°	500°
Cr_2O_3	-	réagit difficilement	
MnO_2	380°	380°	900°
Fe_2O_3	-	400°	400°
CoO	-	-	900°
NiO	-	-	900°
SiO_2	-	ne réagit pas	
Al_2O_3	-	ne réagit pas	

CHAPITRE 2

PREPARATION D'ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM

Si l'on examine la classification périodique des éléments, on remarque que le titane et l'aluminium se trouvent dans une situation réciproque qui rappelle celle des couples lithium-magnésium, glucinium-aluminium, bore-silicium.

On sait qu'il existe de profondes analogies entre deux éléments présentant cette disposition. Sans vouloir ériger en dogme ce qui peut n'être que le fait du hasard, il est permis de noter cette circonstance de rapprochement. Par ailleurs, les volumes atomiques sont presque identiques : 10,0 pour Al et 10,6 pour Ti. Or, deux éléments ne peuvent s'allier que si leurs volumes atomiques ne diffèrent pas de plus de 14 %, sous réserve que leurs valences et leurs propriétés électrochimiques ne soient pas trop différentes. Si l'on considère les oxydes, on constate que TiO_2 et Al_2O_3 sont tous deux du type "couvrant" (5), c'est-à-dire que leur volume atomique étant supérieur à celui du métal, ils forment sur celui-ci une couche protectrice imperméable qui le protège de la corrosion. Ces oxydes sont l'un et l'autre amphotères; toutefois alors que l'aluminate de soude s'obtient par action d'une solution de soude sur l'aluminium ou l'alumine non calcinée, le titanate de soude ne peut pas se former par voie aqueuse par dissolution de titane ou d'oxyde de titane dans la soude (6). C'est sur cette légère différence que nous avons basé un procédé d'obtention du titane métallique pur à partir des alliages titane-aluminium.

Nous avons ainsi à faire à deux éléments présentant entre eux de profondes analogies, et il n'est pas surprenant de constater qu'ils donnent des alliages et des composés intermétalliques.

L'existence des alliages titane-aluminium a été reconnue dès 1860 par F. Wöhler (7), F. Wöhler et F.R. Michel (8) et F.R. Michel (9), qui obtinrent certains d'entre eux en réduisant le fluo titanate de potassium, par l'aluminium, vers 1000°C.

En 1898, Goldschmidt, essayant d'appliquer à l'oxyde de titane son procédé de réduction aluminothermique, constata que l'on obtenait, non le titane, mais un alliage titane-aluminium.

Les différentes données de la littérature sur la chimie des alliages titane-aluminium présentent entre elles de profondes divergences. Par ailleurs, la presque totalité des études effectuées dans ce domaine - y compris le diagramme thermique - concernant des alliages titrant au maximum 37,28 % en titane, ce chiffre de 37,28% correspondant au composé intermétallique $TiAl_3$ dont tous les auteurs s'accordent à reconnaître l'existence. Nous reproduisons ci-contre cette portion du diagramme binaire titane-aluminium.

Figure N° 3

3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,82	
11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06
19 K 39,09			22 Ti 47,90

a) ANALOGIES Li-Mg

Li et Mg donnent un nitrure.

LiCl et MgCl₂ sont solubles dans alcool et éther.

PO₄Li₃ et (PO₄)₂Mg₃ sont insolubles.

CO₃Li₂ est insoluble de même que CO₃Mg.

CO₃HLi est soluble de même que (CO₃H)₂Mg.

LiOH calciné Li₂O de même que Mg (OH)₂.

b) ANALOGIES Be-Al

Oxydes BeO et Al₂O₃ du type "couvrant".

BeO et Al₂O₃ sont amphotères.

BeCl₂ et AlCl₃ sont très avides d'eau.

Les carbures de Be et Al + H₂O → CH₄.

c) ANALOGIES B-Si

Points de fusion élevés (B : 2075 Sr : 1480).

Nombre de coordinence 4 : dérivés du type "boranes"
analogues aux "silanes" .

BF₃ analogue à SiF₄ (préparation et propriétés).

SiF₆K₂ analogue à BF₄K.

B Cl₃ analogue à SiCl₄ .

Figure N° 4

DIAGRAMME Ti - Al 0 - 1% Ti

d'après Colin J. Smithells

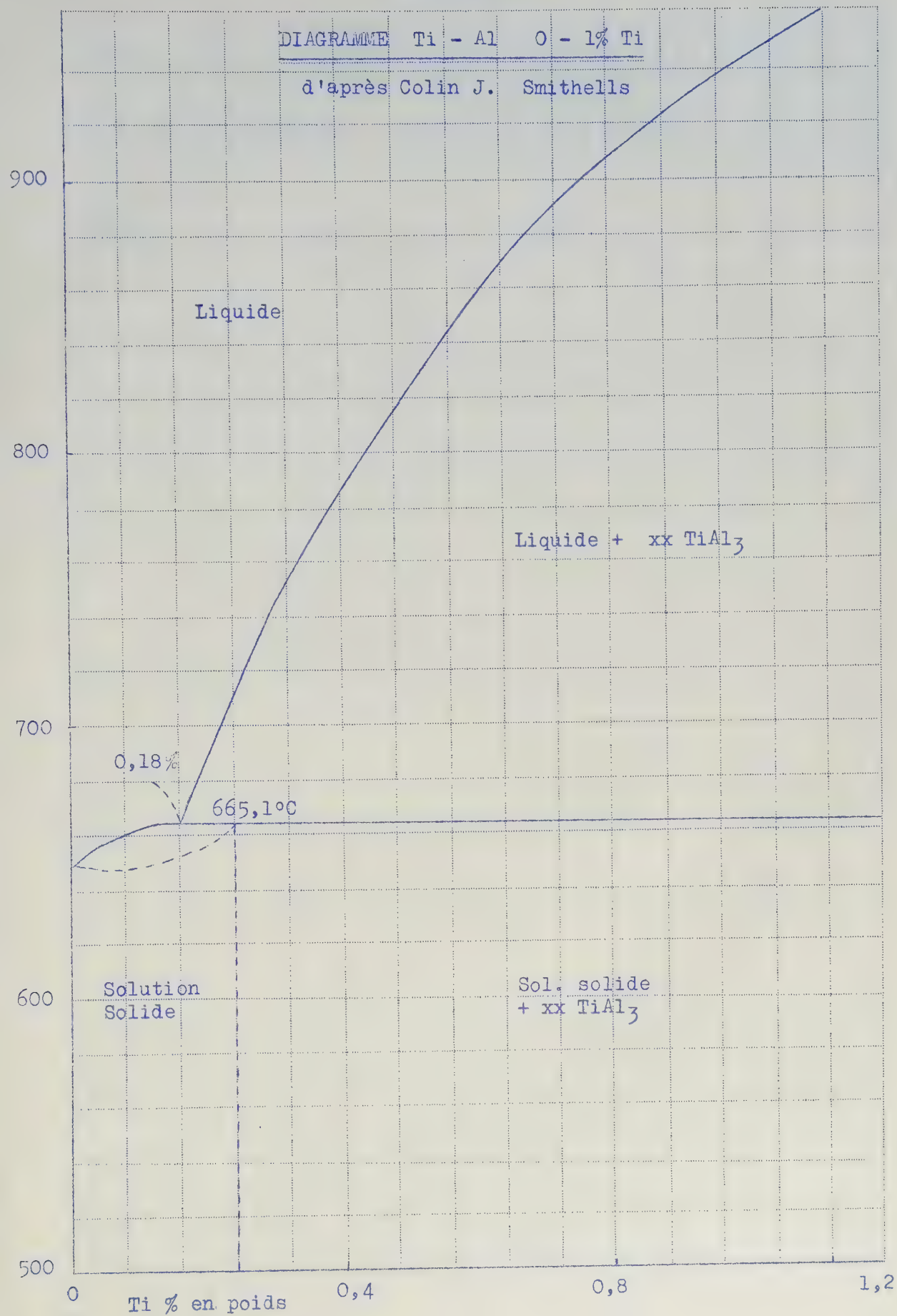
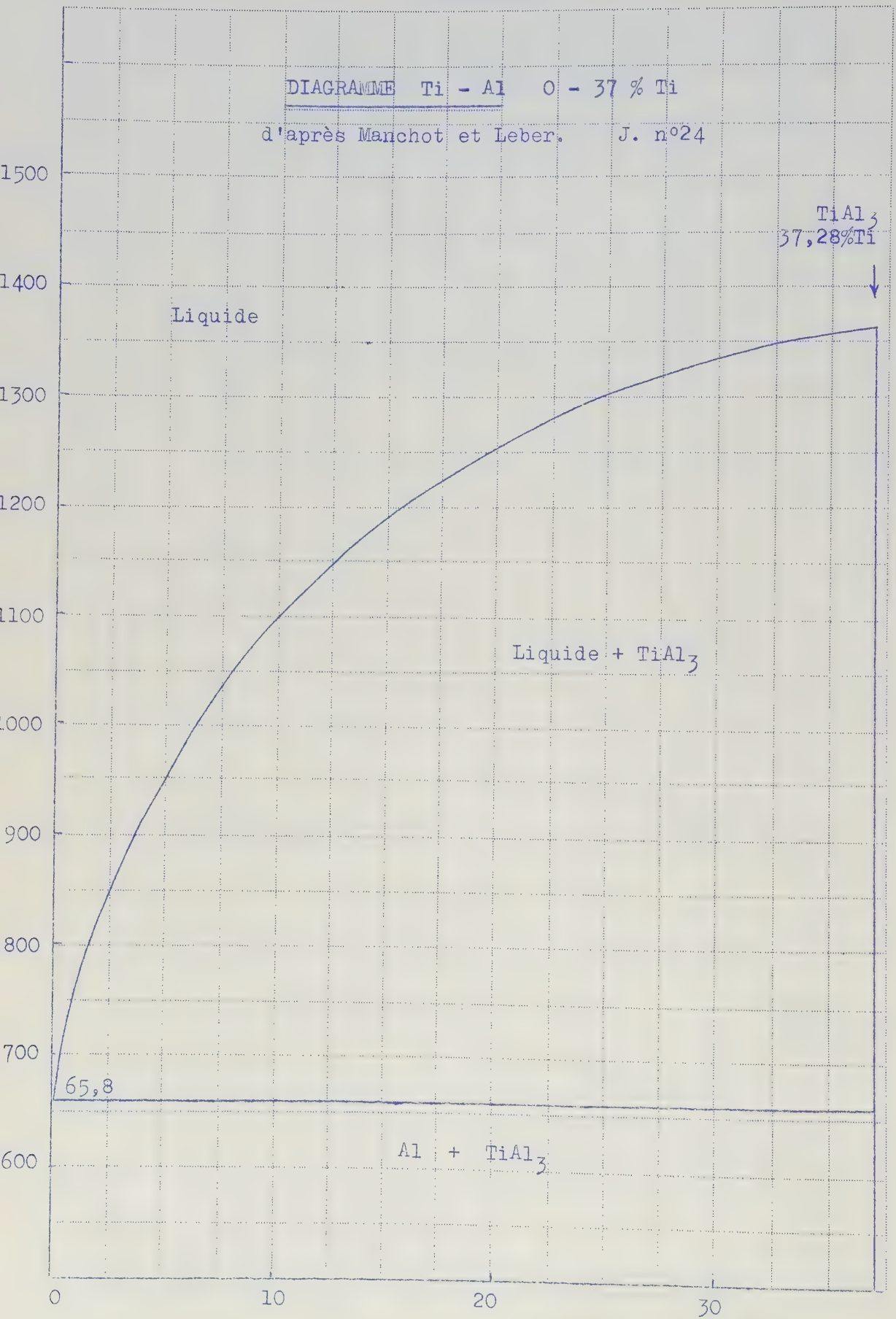


Figure N° 5



Tous les procédés proposés pour l'obtention d'alliages titane-aluminium se ramènent en dernière analyse à la réduction de l'oxyde de titane TiO_2 par l'aluminium soit en réaction aluminothermique, soit par voie ignée. En effet, ainsi que nous l'avons nous-même constaté (page 25), la fusion de titane et d'aluminium ne permet pas d'obtenir d'alliage à plus de quelques pour cent de titane en raison de la faible vitesse de dissolution de ce dernier dans l'aluminium fondu (10).

Nous résumerons brièvement les divers travaux publiés sur la réduction de l'oxyde de titane par l'aluminium.

a) par aluminothermie.

L. Guillet (11) préconise l'adduction d'oxygène gazeux à la surface d'un creuset rempli d'un mélange d'oxyde de titane et d'aluminium, la réaction étant préalablement amorcée par chauffage à $600^\circ C$. K.A. Kühne (12) puis E. van Erckelens (13) augmentent le dégagement de chaleur de la réaction $Al-TiO_2$ en introduisant dans le mélange réactionnel, le premier du peroxyde de baryum, le deuxième du chlorate de potasse. Röhrig, cependant prétend un peu plus tard (14) que, par aluminothermie, la majeure partie du titane reste insoluble dans l'aluminium.

b) par réaction ignée.

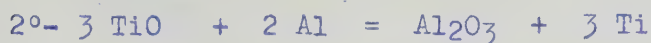
C'est ce type de réaction qui a été le plus étudié. La plupart des auteurs font appel à la réduction du fluotitanate de potassium, K_2TiF_6 , par l'aluminium à la température d'un "bain d'argent fondu" (Wöhler et Michel, loc. cit.). Par chauffage de fluotitanate de potassium et d'aluminium au four Roessler, Manchot et Richter (15) obtiennent toute une gamme d'alliages titane-aluminium et en font une étude chimique assez complète, mais toujours limitée à 37 % de titane. Weiss et Kaiser utilisent une technique quelque peu différente qui consiste à introduire de l'aluminium par petites quantités dans du fluotitanate fondu.

Citons encore W.L. Fink, K.R. van Horn, P.M. Budge (16) (17), H. Moissan (18) (19). Voir également la note complémentaire, page 67.

Les données de la littérature sur la structure des alliages titane-aluminium sont aussi divergentes que celles qui concernent leurs modes d'obtention. Alors que M. Bosshard (20) (21), et A.v. Zeerleder et M. Bosshard (22), pensent, à la suite d'étude sur la conductivité électrique que la limite de solubilité du titane dans l'aluminium est de 0,23 % de titane en poids, quels que soient les traitements thermiques préalables, W.L. Fink, K.R. van Horn et P.M. Budge (loc. cit.) situent cette limite à 0,03 % (à l'état solide). H. Bonner, enfin, exprime l'opinion que le refroidissement brutal des alliages inhibe la précipitation des composés intermétalliques, dont la vitesse de cristallisation est faible, et que l'on obtient alors une solution de titane dans l'aluminium (23).

Mêmes désaccords en ce qui concerne les composés intermétalliques, exception faite pour $TiAl_3$ dont l'existence et les propriétés semblent bien établies (24) (25) (26) (27). Par contre, divers auteurs ont cru entrevoir des composés tels que : $TiAl$ (28) $TiAl_4$ (29), Ti_2Al_3 (30). Nous n'avons nous-même reconnu aucun de ces composés, mais en revanche, nous avons identifié Ti_3Al qui n'avait jamais encore été décrit.

Le mécanisme de la réaction d'aluminothermie a fait l'objet de maintes études et de maintes controverses. On peut résumer ainsi les idées actuelles sur la question (31) (32). En ce qui concerne la réduction de l'oxyde de titane par l'aluminium on pense généralement que la réaction se déroule en deux temps :



Au premier stade on a une réaction très exothermique qui conduit à un laitier bien fondu et fluide; mais la quantité de chaleur fournie en excès par cette réaction est insuffisante pour que la deuxième soit complète et il s'établit un équilibre qui empêche l'utilisation de tout l'aluminium mis en jeu, de telle sorte que le métal obtenu n'est pas du titane pur mais un alliage titane - aluminium; de plus une partie du titane formé au début de la deuxième réaction s'unit à l'aluminium pour donner des composés intermétalliques stables à haute température, d'où une nouvelle cause de présence d'aluminium dans le métal obtenu lors de cette réaction.

Nous exposerons par la suite comment nous sommes parvenu, en introduisant des fondants judicieusement choisis dans le mélange réactionnel à opérer à l'état quasi-liquide; il y a donc tout lieu de supposer que la réaction se déroule alors en milieu homogène puis que nous n'avons jamais constaté de démixtion. En réalité on peut penser, comme T. Burchell (31) en exprime l'opinion que l'aluminium agit sous forme gazeuse, la température de réaction étant de l'ordre de $2500^{\circ}C$; la phase liquide n'est alors qu'un intermédiaire entre le produit solide de départ et l'aluminium gazeux qui participe à la réaction. Dans ces conditions, il n'y a guère d'espoir de pouvoir baser sur des données expérimentales précises un mécanisme de réaction et à plus forte raison de pouvoir déterminer la cinétique d'une telle réaction. Tout au plus, dans le procédé de préparation des alliages titane-aluminium où nous faisons intervenir la chaux et l'oxygène gazeux avons-nous pu proposer un mécanisme physique basé sur des données expérimentales. Nous y reviendrons lors de l'oxyde de ce procédé.

OBTENTION D'ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM PAR ALUMINOTHERMIE (33)

Lorsqu'on cherche à opérer au laboratoire la réduction aluminothermique de l'oxyde de titane sur des quantités de matière de l'ordre de quelques centaines de grammes, on constate que la réaction se propage mal, par suite des pertes de chaleur par rayonnement; la réaction est cependant exothermique :



Il convient donc d'accroître le dégagement de chaleur en ajoutant au mélange réactionnel un corps susceptible de libérer de l'oxygène et la quantité stoechiométrique d'aluminium nécessaire pour fournir par réaction avec cet oxygène l'appoint de calories désiré. Le choix du corps destiné à fournir l'oxygène doit être guidé par les deux facteurs suivants :

a) il ne doit pas donner lieu à une réaction trop brutale.

b) il ne doit pas donner de résidu gênant, ce qui serait le cas de l'oxyde ferrique, par exemple, qui conduirait à un alliage ternaire titane-fer-aluminium. C'est donc du côté des peroxydes alcalins ou alcalinoterreux qu'il faudra se tourner car, avec le tungstène et le molybdène, les métaux alcalins et alcalinoterreux sont les seuls éléments usuels ne s'alliant pas au titane.

Notons également que l'oxygène élémentaire satisfait à la condition b).

Au cours de tous les essais qui vont être décrits l'oxyde de titane utilisé a été obtenu par séchage puis calcination vers 1000°C du "gel neutre", produit intermédiaire de la fabrication du blanc de titane par le procédé "à l'acide" (4). Il titre au minimum 99,5 % en TiO_2 ; les impuretés principales sont le fer et le silicium. La grenaille d'aluminium est la qualité "100 T.V." de l'Aluminium Français (Chambéry), titrant au minimum plus de 99,5 % en Al et passant entièrement au tamis normalisé N° 100.

I - PROCÉDE AU CHLORATE DE POTASSE -

C'est au chlorate de potasse que nous avons fait appel en premier lieu. En effet l'expérience montre qu'il ne donne pas lieu à des réactions trop brutales et qu'il ne produit pas de résidu gênant (conditions a et b).

Dès les premiers essais, nous avons constaté que la quantité de chlorate de potasse à ajouter n'était pas indifférente. Il faut la modifier quelque peu suivant le titre de l'alliage qu'on désire obtenir. En effet, plus ces alliages sont riches en titane, plus leur point de fusion est élevé, donc plus grande est la quantité de chaleur nécessaire pour obtenir un alliage bien fondu.

A la suite de très nombreux essais systématiques, nous avons montré que les proportions suivantes sont à utiliser :

a) pour des alliages titrant moins de 20 % en titane, la quantité optimum de chlorate est de 15 % de la quantité totale de matière mise en jeu, y compris le chlorate lui-même.

b) de 20 à 40 % , cette quantité passe à 18 % .

c) au delà de 40 % , on engage, au mieux, 20 % de chlorate.

Mais alors d'autres difficultés apparaissent comme nous le montrerons par la suite.

Ces proportions doivent être respectées de façon assez stricte : si la quantité de chlorate de potasse est trop faible, la réaction se produit dans de mauvaises conditions ou même ne se produit pas du tout; par contre si cette quantité de chlorate est trop forte la réaction prend une allure explosive.

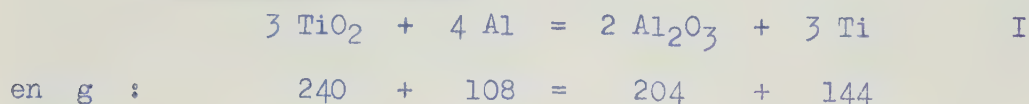
Il faut préciser que ces données numériques sont valables pour nos conditions réactionnelles : quantités engagées de 1000 g au plus, granulométrie de l'aluminium et de l'oxyde de titane définie ci-dessus.

Pour obtenir un alliage de titre donné, il faut effectuer un calcul que l'on conduit de la façon suivante :

A - Calcul théorique.

Ecrivons les équations réactionnelles :

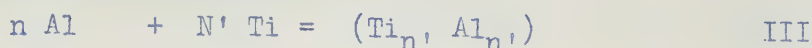
a) Réduction du TiO_2 :



b) Réduction du chlorate :



c) Formation de l'alliage :



Notons :

- a la quantité de TiO_2 en grammes dans I
- b la quantité d'Al en grammes dans II
- b' la quantité d'Al en grammes dans II
- b'' la quantité d'Al en grammes dans III

- c la quantité de chlorate en grammes dans III
d le % d'Al dans l'alliage obtenu et
d' = (100 - d) le % de Ti
A la quantité d'alliage obtenu en grammes dans III
k la teneur en chlorate de potasse exprimée en fraction décimale. Cette teneur varie donc de 0,15 à 0,20 .
(page 16)

Nous avons alors :

1°/ D'après la réaction I :

$$a/b = \text{TiO}_2/\text{Al} = 240/108 = 2,22$$

240 g de TiO_2 donnent 144 g de titane, donc a grammes d'oxyde de titane donnent $144a/240 = 0,6$ g de titane. La quantité d'alliage obtenue est donc, en tenant compte de III :

$$A = 0,6 a + b'' \quad (2)$$

2°/ D'après la réaction II , on a :

$$c/b' = 123/54 = 2,28 \quad (3)$$

3°/ La quantité totale de matière mise en jeu dans une aluminothermie est :

$$M = a + b + b' + b'' + c \quad (4)$$

La teneur en chlorate est égale par définition à :

$$c = kM \quad (5)$$

d'où

$$a + b + b' + b'' + kM = M \quad (6)$$

Le titre de l'alliage obtenu sera alors en fonction des données précédentes :

$$d \% = \frac{\text{quantité d'Al}}{\text{poids total d'alliage}} \times 100 = \frac{100 b''}{0,6a + b''} \quad (7)$$

B - Marche du calcul numérique.

On veut obtenir un alliage de titre donné en partant d'un poids a de blanc de titane que l'on prend égal à 100 g pour simplifier les calculs; la teneur en chlorate a été déterminée comme nous l'avons précédemment expliqué. Il s'agit de déterminer les quantités en gramme d'aluminium ($b + b' + b''$) et de chlorate c à mélanger au 100 g d'oxyde de titane.

- calcul de b :

On tire de (1) : $b = 45$ grammes

- calcul de b' :

D'après (3) on a :

$$b' = 54c/123 = 0,44c$$

et d'après (5) :

$$b' = 0,44 \text{ km}$$

- calcul de b'' :

on tire de (7) :

$$100 b'' = d (60 + b'') \text{ d'où } b'' = \frac{60 d}{100 - d}$$

- calcul de M :

En substituant ces trois résultats dans (4) et en tenant compte de (5), il vient :

$$M = 100 + 45 + 0,44 \text{ km} + \frac{60 d}{100 - d} + \text{km}$$

d'où on tire :

$$M = \frac{14.500 - 85 d}{(100 - d) (1 - 1,44 k)}$$

Finalement on a :

Quantité d'oxyde de titane $a = 100$ grammes

Quantité d'aluminium $b, b', b'' = 45 + 60d/100 - d + 0,44c$

Quantité de chlorate $c = \text{km}$

Poids total de matière mise en jeu :

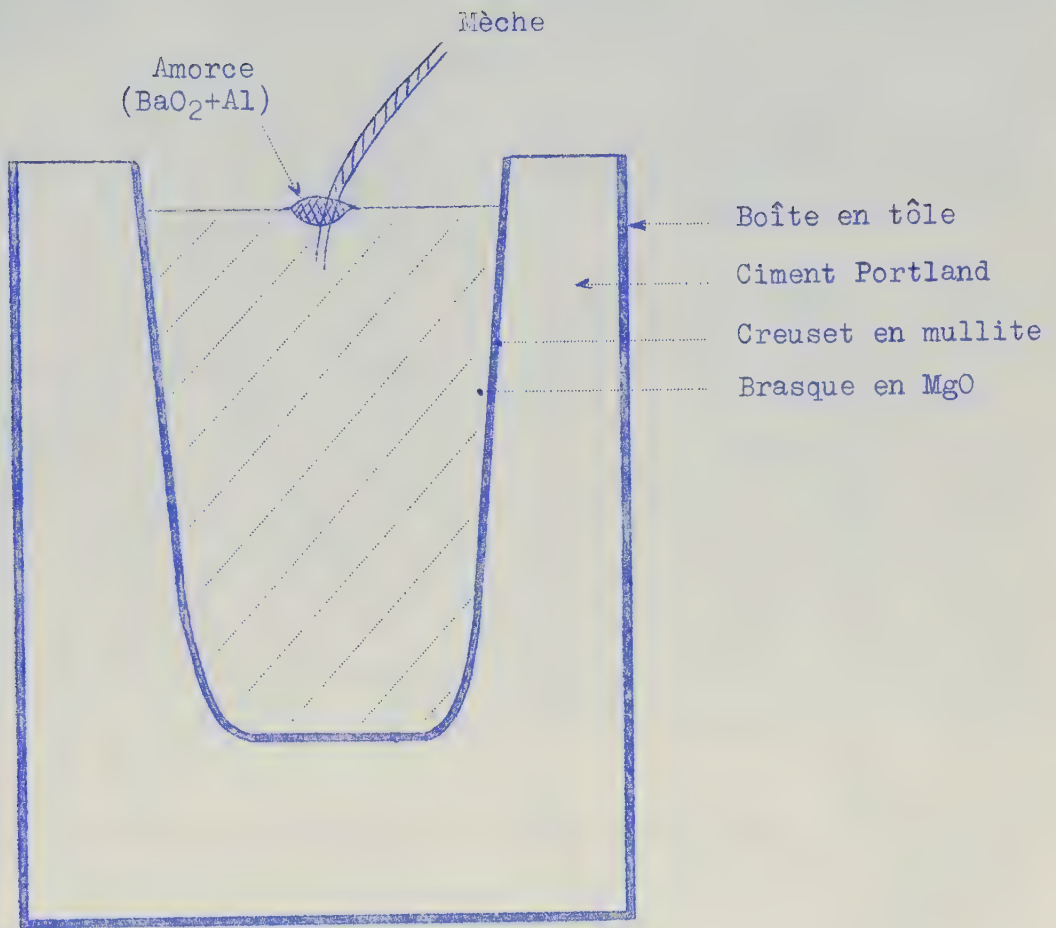
$$M = \frac{14.500 - 85d}{(100 - d) (1 - 1,44 k)}$$

On obtient ainsi A grammes ($A = 60 + b''$) d'alliage à d % d'Al. Il convient de dire dès maintenant que les alliages obtenus ont un titre qui ne s'écarte que fort peu du titre calculé lorsque la réaction s'est déroulée de façon normale. L'écart maximum est de 5 % sur le titre en titane et l'écart moyen de 1 à 2 %.

Pour faciliter le travail expérimental, on peut établir un tableau à double entrée dont nous donnons page 20 la disposition générale.

MODE OPERATOIRE -

Après de nombreux essais, nous avons réalisé un type de creuset constitué comme le montre la figure n° 6. Il contient de 5 à 600 grammes de matière bien tassée. Le revêtement intérieur, en magnésie de Vleisch doit être refait après chaque opération; il doit être parfaitement sec. Lors du refroidissement après réaction, ce revêtement se contracte notablement, ce qui contribue à faciliter l'enlèvement du culot métallique.



CREUSET D'ALUMINOTHERMIE

Echelle 1/3

Figure N° 6

	Valeur de k : 0,10	k :	k :	k :	Masse A d'alliage obtenue (Calculée)
Titre en Al de l'alliage quel'on désire obtenir $d_1 = 90\%$	M = C = $b+b'+b'' =$				A_1
$d_2 = 85\%$	M = C = $b+b'+b'' =$				A_2
$d_3 = 80\%$					A_3
$d_4 = 75\%$					
$d_5 = 70\%$					

CALCUL DES ALUMINOTHERMIES AU $KClO_3$

On lit dans chaque case a) la masse totale M de matière engagée
b) la quantité de chlorate engagée
c) la quantité d'aluminium engagée

et ceci, pour un "k" donné et pour une teneur finale en Al donnée.

Le mélange réactionnel est introduit dans le creuset et fortement tassé pour éliminer l'air occlus, le dégagement de ce gaz en cours de réaction étant une cause de projections. L'amorce est constituée par un mélange de peroxyde de baryum et de poudre d'aluminium "pour peinture". Il y a avantage à prendre pour mèche un morceau de ficelle imprégnée de chlorate de potasse en présence d'un agent mouillant, puis soigneusement desséchée; la lenteur de sa combustion donne une sécurité plus grande que celle qu'offre le ruban de magnésium.

La réaction est très spectaculaire. Elle s'accompagne d'une vive incandescence, de projections et d'abondantes fumées. La température a été estimée par pointées pyrométriques à 2500°C . En raison de la fumée et des conditions de rayonnement, nous ne donnons ce chiffre qu'avec quelques réserves.

Dès la fin de la réaction, il importe de protéger le métal en fusion de l'action de l'air, car l'alumine formée a été sublimée ou expulsée pour la majeure partie au cours de la réaction et ne peut plus jouer son rôle de flux protecteur. On peut utiliser pour jouer ce rôle du chlorure de potassium pulvérulent préalablement déshydraté par fusion. Le refroidissement spontané du creuset et de son contenu demande de une à deux heures. On peut l'accélérer notablement par un arrosage abondant mais nous verrons par la suite que la vitesse de refroidissement n'est pas sans influence sur les propriétés de l'alliage obtenu. Le culot métallique refroidi est débarassé manuellement de sa gangue, lavé pour éliminer le chlorure de potassium et pesé pour estimer le rendement. Ce rendement n'est pas toujours excellent par suite des projections : il varie de 40 à 60% calculés sur la base de la quantité de titane engagé sous forme de TiO_2 dans la réaction.

Le métal obtenu est relativement homogène; nous n'avons jamais observé d'effet de sédimentation ou de démixtion. Dans certains cas cependant, on observe des cavernes aux parois bronzées ou dorées; ce revêtement extrêmement mince n'a pas pu être identifié avec certitude; il pourrait s'agir de nitrure de titane qui possède cette même coloration à l'état pur.

Lorsqu'on cherche à obtenir par ce procédé des alliages titrant plus de 45-48 % en titane, on constate que la réduction de l'oxyde de titane se fait de plus en plus difficilement, quelle que soit la quantité de chlorate utilisée, et s'arrête au stade TiO ou Ti_2O_3 . Par ailleurs les culots obtenus ne sont plus homogènes et les résultats ne sont pas reproductibles.

De façon à pouvoir dépasser ce stade des oxydes inférieurs et à obtenir du titane métallique, nous avons cherché à augmenter la quantité de chaleur dégagée en cours de réaction en substituant au chlorate de potasse d'autres corps oxygénés peu stables.

II - PROCEDE AU PEROXYDE DE BARYUM -

Précisons dès maintenant que le procédé au peroxyde de baryum présente de nombreux avantages sur le précédent. En particulier la concentration en bioxyde de baryum du mélange réactionnel est sans influence sur l'allure de la réaction dans un domaine assez large. De part et d'autre de ce domaine, la réaction ne se produit pas (pour de faibles teneurs) ou prend une allure explosive (pour des concentrations élevées).

Donnons deux exemples :

pour : 100 g TiO_2

100 g Al

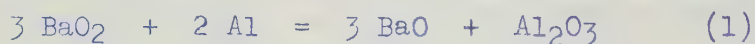
50 g BaO_2 la réaction ne se produit pas

pour : 100 gr TiO_2

60 g Al

100 g BaO_2 la réaction a lieu normalement

Le calcul des quantités des composants de ces mélanges aluminothermiques fait entrer en jeu l'aluminium brûlé par l'oxygène que libère le peroxyde de baryum; mais on est en droit de se demander suivant quel mécanisme a lieu cette combustion puisque les deux schémas suivants sont théoriquement possibles :



Il faut admettre que la réaction globale est conforme au schéma (1). En effet le baryum métallique qui se formerait d'après (2) réduirait l'alumine formée simultanément et même l'oxyde de titane non encore transformé ce qui aurait pour effet de le ramener à l'état de BaO ; c'est bien sous cette forme qu'on le retrouve effectivement dans le laitier ce qui est en accord avec le schéma (1).

MARCHE DE LA REACTION.

L'amorçage de l'aluminothermie se fait ainsi que nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent. Dès le début de la réaction il se forme en surface du creuset une couche liquide de laitier sur la nature duquel nous reviendrons par ailleurs, couche qui se solidifie en quelques secondes. La réaction se poursuit alors sous cette croûte dans laquelle s'ouvrent de petits cratères volcaniques par où se déversent de nouvelles quantités de laitier en fusion et s'échappent de puissants jets de flammes accompagnés de ronflements; de ce fait l'épaisseur de cette croûte augmente par le dessus et le dessous; c'est elle qui empêche les projections et assure un excellent calorifugeage. Si on la brise en cours de réaction, on aperçoit un peu en-dessous le bain en fusion, d'un blanc éblouissant et agité de violents soubresauts.

La réaction dure, en moyenne, deux minutes. Lorsqu'elle est terminée, on peut laisser refroidir lentement le creuset et son contenu ou tremper le tout dans une grande masse d'eau.

RESULTATS.

Le rendement en métal est voisin de 60 %, en moyenne, par rapport au titane engagé sous forme de TiO_2 . Le reste de l'oxyde de titane se retrouve dans le laitier. Donnons quelques chiffres: pour un mélange initial de :

TiO_2 : 200 g

BaO_2 : 200 g

Al : 100 g

l'alliage obtenu titre 65 % en titane, 0,1% en oxygène; la teneur en azote est toujours très faible et en tous les cas inférieure à 0,02 % .

Nous donnerons à la fin du chapitre "analyse des alliages" un tableau résumant les caractéristiques de tous les alliages que nous avons préparés et étudiés.

On peut se demander ce que signifie la valeur de 60 % que nous indiquons pour le rendement. Ainsi que nous le disions une partie de l'oxyde de titane se retrouve dans le laitier en fin de réaction; elle s'y trouve pour deux raisons : tout d'abord, on conçoit que par suite de la rapidité de la réaction une partie de l'oxyde de titane échappe à la transformation; mais en dehors de cela, on sait qu'au-dessus de 1800°C environ le titane est capable de réduire l'alumine en donnant de l'oxyde de titane et de l'aluminium (réaction inverse de l'aluminothermie); il s'établit donc un certain équilibre qui s'oppose à la transformation totale de l'oxyde de titane en métal. Aussi convient-il d'accepter avec les plus extrêmes réserves les résultats antérieurement publiés (34) (35) qui font état de l'obtention d'alliages à 98 % de titane par aluminothermie. Nous n'avons jamais pu obtenir de tels résultats à partir des divers méthodes utilisées dans le cours de notre travail.

III - PROCÉDE A L'OXYGENE -

Léon Guillet (11) a signalé la possibilité d'obtenir des alliages titane-aluminium en faisant arriver un courant d'oxygène à la surface d'un mélange aluminothermique amorcé de la façon habituelle. Nous avons tenté de reproduire ces essais, mais, à vrai dire, sans grand succès : en effet, par suite de la volatilisation de l'alumine l'alliage formé est en contact avec le jet d'oxygène et l'on obtient un produit hétérogène d'une teneur en oxygène fort élevée (5 à 10 %). Pour éviter ces inconvénients nous avons maintenu dans la masse réactionnelle une certaine proportion de peroxyde de baryum destiné à fournir un flux protecteur. Le jet d'oxygène est amené au moyen d'un tube de quartz à quelques centimètres au-dessus de la surface du creuset sous une pression de 100 à 200 grammes; il est abso

lument impossible de préciser, même approximativement la quantité d'oxygène réellement consommée par la réaction. On peut toutefois s'en faire une idée en comparant la teneur en aluminium de l'alliage formé avec celle que l'on avait calculée au départ. La différence tient à la partie de l'aluminium brûlée par le jet d'oxygène. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

DESCRIPTION DE LA REACTION.

Bien qu'apparemment plus violente que dans le procédé au peroxyde de baryum, la réaction ne présente aucun danger et ne donne lieu à aucune projection à condition que les réactifs soient bien secs et bien tassés. Peu après son début il se forme un bain liquide, d'un blanc éblouissant, agité par de vifs courants de convection. A travers un verre coloré très absorbant, on aperçoit localement, dans ce bain, des points particulièrement brillants qui doivent représenter des centres de réaction.

L'aluminothermie dure environ quatre minutes, soit deux fois plus longtemps qu'avec le peroxyde de baryum. La température n'a pas été mesurée mais elle nous a semblé notablement plus élevée qu'auparavant, car la brasque de magnésie est entièrement fondue en fin d'opération; cela n'est pas dû à la formation d'un eutectique car nous avons constaté que les débris de la brasque sont constitués par de la magnésie pratiquement pure.

Quatre minutes environ après l'amorçage, la couche superficielle se solidifie : on peut considérer la réaction comme terminée, le jet d'oxygène n'ayant plus dès lors aucun effet. Après refroidissement complet, on constate que l'alliage formé s'est rassemblé en un gros globule, à peu près sphérique, noyé au sein du laitier, environ à mi-hauteur du creuset comme le représente la coupe ci-dessous.

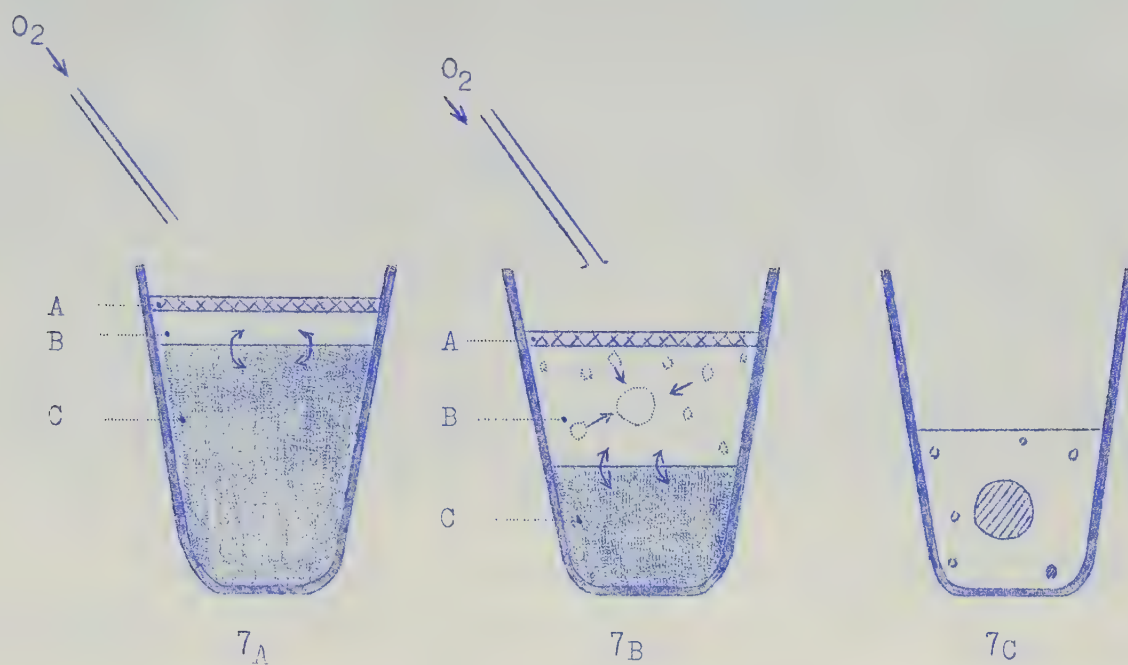
Avant d'exposer les résultats donnés par ce procédé, nous allons tenté de préciser son mécanisme physique. La seule donnée expérimentale est que l'alliage a une densité égale ou supérieure à celle du laitier fondu. Dans ces conditions, on peut proposer l'explication suivante.

- Premier stade : (fig. 7 A).

C'est dans la couche A que se déroulent les réactions :

- a) $\text{Al} + \text{jet O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + Q \text{ cal}$
- b) $\text{TiO}_2 + \text{Al} + Q \text{ cal.} = \text{Ti,Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} = (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{BaO}) = \text{laitier}$

La décomposition du peroxyde de baryum en oxygène et oxyde de baryum se fait probablement en n'importe quel endroit; elle ne sert qu'à fournir un appoint d'oxygène in situ.



MECANISME PROPOSE

pour l'aluminothermie avec appoint d'oxygène

Figure N° 7

Le métal formé, sous forme de petits globules, est en suspension dans le laitier fondu et tend à sédimenter.

En C, nous avons les produits non encore transformés.

A la surface de séparation B/C, il y a échange entre les réactifs frais et le laitier fondu : en effet, les réactifs frais plus ou moins tassés et contenant encore un peu d'air occlus ont une densité apparente inférieure à celle du laitier fondu et tendent à venir en surface, dans la zone A, où ils réagissent à leur tour.

- Deuxième stade (fig. 7 B).

Les globules métalliques formés, en suspension dans B, tendent à s'agglomérer par effet de tension superficielle (36) en une seule masse; certains n'y parviendront pas, s'ils se trouvent dans des zones de grande viscosité du laitier (par suite de refroidissement prématuré par exemple).

Si, à ce stade, on envoie le jet d'oxygène perpendiculairement à la surface du creuset et sous une forte pression, le laitier fondu est chassé vers les parois du creuset et l'on aperçoit nettement le globule en cours de formation. En même temps la limite de séparation B/C s'abaisse progressivement.

- Troisième stade (fig. 7 C).

La limite B/C a atteint le fond du creuset : la réaction est terminée; la couche superficielle commence à se solidifier.

PRODUITS DE REACTION.

Si l'on brise le contenu du creuset après réaction, on extrait aisément le globule métallique de sa gangue de laitier. Lorsqu'on casse le globule sa section se montre homogène; tout au plus aperçoit-on à la surface de séparation globule-laitier de fines aiguilles identifiées par examen microscopique au composé $TiAl_3$.

A titre d'exemple donnons les chiffres suivants :

- En engageant :	TiO_2	200 grammes
	BaO_2	200 grammes
	Al	200 grammes

on obtient un alliage titrant 44,6 % en titane, 1 % en oxygène, 0,2% en fer et silicium. Le rendement a été de 85 % par rapport à l'oxyde de titane engagé. Les pertes sont dues :

a) ainsi que nous l'avons déjà dit, à la petite fraction d'oxyde de titane que l'on retrouve dans le laitier.

b) à la présence, dans ce même laitier, de sphérules d'alliages

d'un diamètre de l'ordre du millimètre qu'il est difficile de récupérer; de plus rien ne prouve que leur composition et leur structure soient identiques à celles du globule principal.

IV - PROCEDE A LA CHAUX -

Dans le procédé qui vient d'être décrit nous avons établi qu'il était nécessaire, pour obtenir une réaction régulière, d'introduire du peroxyde de baryum dans le mélange réactionnel. On peut se demander si ce peroxyde agit favorablement par l'appoint d'oxygène ou par la part qu'il prend à la formation du laitier. Si l'on admet que c'est ce second rôle que joue le peroxyde il doit être possible de le remplacer simplement par de l'oxyde de baryum, l'oxygène continuant à être amené de l'extérieur sous forme gazeuse. On peut même songer à utiliser des produits analogues à BaO tels que la chaux et la magnésie.

L'expérience a entièrement justifié cette hypothèse : en remplaçant successivement le peroxyde de baryum par de l'oxyde de baryum, puis par de la chaux et en faisant arriver un courant d'oxygène à la surface du bain pendant la réaction, nous avons observé un phénomène tout à fait identique à celui que nous avons décrit dans le procédé au peroxyde de baryum : il y a formation d'un globule d'alliage au sein du laitier et l'allure générale de la réaction n'est en aucune façon modifiée.

La chaux donne d'excellents résultats. Pour fixer les idées, disons qu'en engageant :

TiO ₂	100 grammes
Al	150 grammes
CaO	100 grammes

on obtient avec un rendement de 85 % un alliage à 39,6 % de titane; il contient en outre 1 % d'oxygène. Le laitier a été analysé; nous reviendrons sur ce point par la suite.

De façon à obtenir un laitier fluide favorisant les échanges entre les réactifs et permettant ainsi à la réaction d'avoir lieu en milieu homogène, il y aurait intérêt à avoir en fin de réaction un rapport Al₂O₃/CaO correspondant à l'eutectique Al₂O₃-CaO, fondant à 1395°C et dont la composition correspond à 50 % en poids de CaO ; mais l'incertitude sur la teneur finale du laitier en oxyde de titane, teneur qui peut s'élever jusqu'à 10 % rend quelque peu illusoire tout calcul fait dans ce but sur la composition à donner au mélange de départ.

On peut s'étonner à juste titre que l'emploi de l'oxygène gazeux dans nos aluminothermies conduise à des alliages relativement peu oxydés (1 % en moyenne). Cela s'explique d'une part en tenant compte de la protection de l'alliage par le laitier : le métal n'est pour ainsi dire jamais en contact direct avec le jet d'oxygène; d'autre part l'alumine formée se dissout dans le laitier au fur et à mesure

de sa formation, cette dissolution étant favorisée par l'énergique brassage de la masse qui s'effectue spontanément au cours de la réaction.

V - PROCEDES DIVERS -

Nous avons tenté d'utiliser comme fondants d'autres produits tels que la cryolithe et le fluorure de sodium dans l'espoir de former des laitiers de fluotitanate et de fluoaluminate. S'il est vrai que ce genre de réaction est réalisable, les résultats obtenus sont un peu décevants et ne peuvent en aucune façon rivaliser avec les procédés déjà décrits (rendements très bas, laitiers peu fluides, alliages formés hétérogènes).

OBTENTION D'ALLIAGES ALUMINIUM-TITANE PAR FUSION DES DEUX METAUX

Nous ne citerons ce procédé que pour mémoire. En effet il ne présente que peu d'intérêt pour plusieurs raisons :

a) la rareté du titane métallique pur qui ne fait encore en France que l'objet d'une production expérimentale.

b) la difficulté de trouver des réfractaires résistant au titane fondu pendant tout le temps nécessaire à la fusion et à l'homogénéisation de l'alliage. La réaction aluminothermique par contre ne durant que quatre minutes le problème du réfractaire ne se pose pas: la brasque de magnésie ne subit qu'une très faible attaque pendant ce bref laps de temps.

c) la faible vitesse de dissolution du titane dans l'aluminium. Même lorsqu'on cherche à dissoudre deux ou trois pour cent de titane dans l'aluminium fondu il faut de longues heures de chauffe pour obtenir une répartition homogène des deux métaux. On est en droit de penser que la dissolution de l'aluminium dans le titane serait plus rapide mais nous ne l'avons pas essayé compte tenu de ce que nous avons dit au sujet des réfractaires.

Dans ces conditions, nous avons laissé ce procédé de côté sauf dans les rares cas où nous avons été amené à faire des comparaisons et seulement pour des teneurs en titane ne dépassant pas 20%

COMPARAISON DES PROCÉDES DÉCRITS

Nous venons de décrire, en exceptant le procédé peu intéressant où il est fait usage de cryolithe, quatre modes d'obtention, au laboratoire, des alliages titane-aluminium. Les inconvénients et avantages respectifs de ces procédés apparaissent presque immédiatement à leur seule lecture. Lorsque nous aurons, dans un prochain paragraphe, étudié les laitiers d'aluminothermie la distinction sera encore plus nette. En effet alors que le procédé au bioxyde de baryum donne un laitier contenant jusqu'à 10 % d'alliage occlus et 25 % d'oxyde de titane non transformé, ces teneurs s'abaissent dans le procédé faisant appel à la chaux et à l'oxygène à 1 % de métal occlus et 10 % d'oxyde de titane. Ce dernier procédé est le seul que nous ayons retenu pour la préparation de nos échantillons. Il importait cependant de s'assurer qu'il ne donnait pas lieu à la formation d'alliages ternaires titane-aluminium-calcium. Bien que le calcium et le titane ne s'allient pas on pouvait craindre que l'aluminium ne serve de solvant commun. Pour écarter cette hypothèse nous avons essayé de préparer de tels alliages par les procédés suivants :

a) fusion de titane, d'aluminium et de calcium en proportions variées, dans un creuset en magnésie chauffé dans un four à gaz Mecker vers 1800°C.

b) fusion d'un alliage titane-aluminium avec du calcium dans les mêmes conditions que ci-dessus.

c) fusion d'un alliage aluminium-calcium avec du titane également comme ci-dessus.

Nous n'avons jamais observé dans ces conditions la formation d'un alliage ternaire.

De plus nous avons constaté par recherches au moyen des réactifs classiques qu'il n'y avait pas trace de calcium dans les alliages titane-aluminium obtenus par aluminothermie en présence de chaux.

CHAPITRE 3

ANALYSE DES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM

I - PRISE D'ECHANTILLON -

La prise d'échantillon des alliages titane-aluminium ne présente pas de difficultés particulières. Sauf dans le cas d'alliages titrant moins de 10 % en titane qui, eux, sont malléables donc difficiles à broyer, le concassage peut être effectué sur une enclume et le broyage au mortier d'Abich. La poudre obtenue est tamisée et, sauf spécification contraire passée au tamis normalisé N° 100.

II - MISE EN SOLUTION -

La mise en solution est, en revanche, assez laborieuse. Nous verrons en effet dans les chapitres suivants que les alliages titane-aluminium se caractérisent par une très grande résistance à la corrosion, résistance que nous estimons due au fait que les oxydes TiO_2 et Al_2O_3 sont, comme nous l'avons dit page du type "courant". Il est donc nécessaire de faire appel à des réactifs très énergiques tels que le bisulfate de potasse fondu, la soude fondue, l'acide fluorhydrique.

L'attaque des alliages à la soude fondue, en creuset de nickel ou d'argent n'est pas à recommander car la soude est réduite par l'aluminium de l'alliage (et peut-être aussi par le titane); le sodium formé s'enflamme ce qui provoque des projections donc des pertes de matière, le couvercle n'apportant qu'une protection illusoire en raison des sels grimpants. De plus la soude utilisée en fort excès lors de la fusion donne au cours du dosage des précipités de concentration et des précipités par "effet de sel"; aussi avons-nous réservé l'attaque à la soude fondue à des échantillons particulièrement réfractaires.

Le bisulfate de potasse en creuset de quartz convient bien mais l'attaque est délicate à conduire d'une part en raison des sels grimpants, d'autre part à cause de la formation, en cas de surchauffe, de pyrosulfates peu solubles.

L'acide fluorhydrique en solution aqueuse ne présente pas ces divers inconvénients, mais il attaque quelque peu le verre Pyrex, pas assez cependant pour en exclure l'emploi. D'autre part nous avons vérifié que l'attaque du Pyrex par l'acide fluorhydrique ne libérait ni ions Ti^{+++} ni ions Al^{+++} .

Compte tenu de ces diverses observations, nous avons mis au point le mode opératoire suivant :

100 mg d'alliage sont traités dans un erlenmeyer en Pyrex par 10 cm³ d'acide fluorhydrique (solution commerciale à 40 %, densité 1,14, diluée 1/1); on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique

concentré (66°Bé); la mise en solution est, en principe, instantanée. Si tel n'est pas le cas, on chauffe légèrement pour amorcer l'attaque qui se poursuit alors rapidement; il est recommandé de coiffer l'erlenmeyer d'un petit entonnoir en verre pour retenir le fin brouillard produit par la réaction et qui pourrait être une cause de pertes.

La solution est d'un beau vert émeraude, ce qui est assez surprenant si l'on se souvient que l'ion Ti^{III} est bleu-violacé. On peut penser que cette coloration verte est due à la formation d'ions complexes tels que TiF_6^{III} , ions qui seraient particulièrement stables, car si l'on chasse tout l'acide fluorhydrique en excès par chauffage avec de l'acide sulfurique, la coloration verte subsiste bien que l'on ne décèle plus d'ion fluorure en solution. Il faut procéder à un chauffage avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à apparition des premières vapeurs d'anhydride sulfurique pour faire apparaître la coloration bleue habituelle de l'ion Ti^{III} . Toutefois ces ions complexes dont nous supposons l'existence ne gênent en aucune façon le titrage volumétrique, sous réserve que l'excès d'acide fluorhydrique libre ait été chassé, comme nous l'expliquerons dans un instant.

III - TITRAGE VOLUMETRIQUE -

Le titrage est effectué en oxydant les ions Ti^{III} en Ti^{IV} au moyen d'un sel ferrique. On utilise une solution N/10 oxydante d'alun ferrique titré au moyen d'une solution de permanganate de potasse (37) dont l'étalonnage est fait à l'oxalate d'ammonium "Merck". La solution ferrique est, de plus, contrôlée par dosage d'un échantillon de titane métallique à 99,8 % obtenu par le procédé Kroll (38) ce qui permet d'écarter les erreurs systématiques et de vérifier la méthode de dosage. L'indicateur de fin de réaction est une solution à 10 % en poids de sulfocyanure d'ammonium.

La solution à titrer est traitée par un demi-gramme environ de grenaille d'aluminium extra-pur pour amener tout le titane au degré d'oxydation + 3; en même temps on fait barboter dans la solution du gaz carbonique soigneusement débarrassé de l'oxygène qu'il pouvait contenir par passage dans une solution concentrée de sulfate de titane trivalent; ce barbotage permet de maintenir l'atmosphère inerte au-dessus de la solution et en même temps d'entraîner les dernières traces d'acide fluorhydrique libre qui complexerait les ions Fe^{III} et masquerait le virage. Lorsque tout l'aluminium est dissous - on peut chauffer légèrement pour activer l'attaque - on refroidit la solution dans la glace, condition essentielle à la bonne marche du dosage comme nous l'avons constaté, puis on fait écouler la solution ferrique contenue dans une burette graduée, le barbotage de gaz carbonique faisant office d'agitation. Au point équivalent, la solution vire au rouge par suite de l'apparition du complexe ferrithiocyanique.

1 cm³ de solution N/10 oxydante de Fe^{III} équivaut à :

0,00479 g de titane métallique

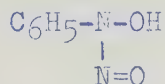
0,00799 g d'oxyde de titane-IV

Il est possible d'opérer la réduction du titane-IV en titane-III par une méthode plus élégante que celle qui vient d'être décrite : on fait traverser à la solution à réduire une colonne de Jones, remplie de zinc amalgamé. On prépare ce zinc en traitant des granules de métal pur par une solution saturée à 15°C de chlorure mercurique, légèrement nitrique. La colonne, construite suivant les indications de l'auteur (39) a 400 mm de haut et 15mm de diamètre. La réduction s'opère à froid, à la continue, en milieu acide 2N ou plus. Les résultats sont acceptables mais la nécessité de rincer la colonne à fond provoque une dilution peu favorable à la précision du virage dans le cas de faibles teneurs en titane.

Nous avons ainsi le titre en titane de l'alliage. Il s'agit de doser maintenant l'aluminium, l'oxygène, l'azote, le fer et le silicium.

a) séparation aluminium-titane.

Cette séparation est effectuée au mieux par le cupferron RP qui est le sel d'ammonium de la nitroso-phénylhydroxylamine



La solution du cupferron doit être préparée peu avant l'emploi. On dissout de 4 à 6 g de réactif dans 100 cm³ d'eau glacée en agitant énergiquement. On filtre puis on fait écouler la solution de cupferron dans la solution à titrer amenée à une acidité chlorhydrique ou sulfurique de 4 à 6N et refroidie elle aussi; le cupferron doit être ajouté lentement et avec une bonne agitation; la solution se trouble puis apparaissent des flocons jaunes qui se rassemblent; lorsqu'on continue à ajouter le réactif, ils précipitent d'un seul coup. A ce moment, l'adjonction d'une nouvelle quantité de cupferron détermine la formation d'un précipité blanc qui disparaît par agitation : c'est l'indice que tout le titane a précipité. L'expérience montre qu'une double précipitation n'est jamais nécessaire.

Si l'on veut simplement séparer l'aluminium du titane on filtre sur creuset en verre fritté (porosité 3G4) et on lave le précipité avec une solution acide 4N à 1 % de cupferron; l'aluminium se retrouve dans le filtrat; on peut le précipiter de la façon habituelle par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium. Si l'on veut par contre recueillir également le titane on doit filtrer sur filtre sans cendre, laver à fond et calciner avec précautions car la matière organique se boursoufle. On pèse l'oxyde de titane.

b) dosage de l'oxygène.

Principe : l'action du chlore, vers 800°C, sur un alliage titane-aluminium partiellement oxydé provoque le départ des métaux libres sous forme de chlorures volatils tandis que les oxydes restent

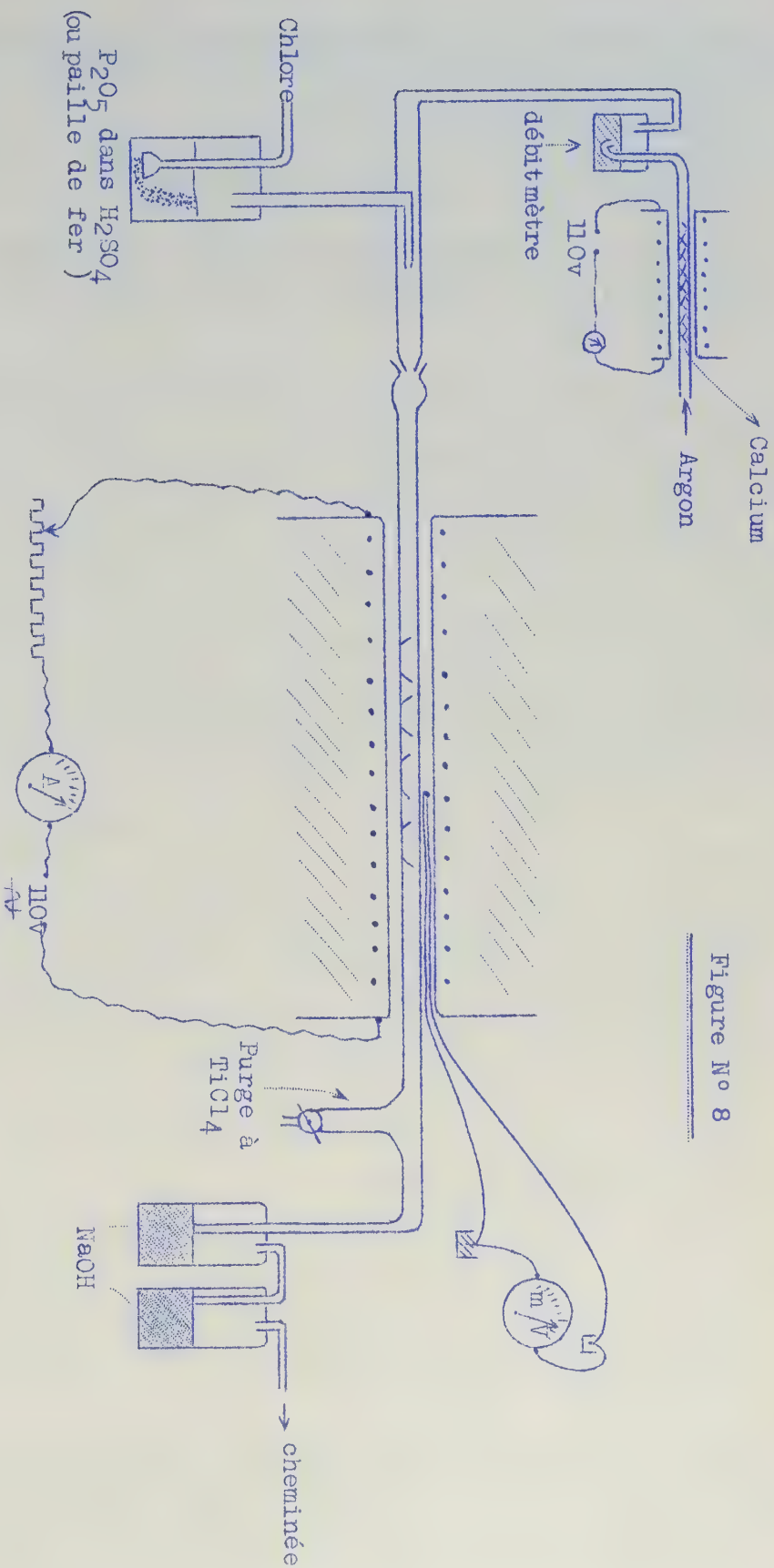


Figure No 8

DOSAGE DE L'OXYGENE
dans les alliages TiAl

dans la nacelle qui contenait l'échantillon. L'expérience montre que ces oxydes ne contiennent ni fer ni silicium mais à peu près exclusivement de l'alumine : ainsi que nous le dirons plus loin (page 58) l'oxygène contenu dans les alliages est, pour la majeure partie, sous forme d' Al_2O_3 . Lorsqu'il n'en sera pas ainsi, nous le mentionnerons au passage. Le mode opératoire est le suivant :

Une série de petites nacelles en porcelaine non vernissée, pesant de 2 à 3 grammes, identifiées par différents traits de lime sont traitées par un courant de chlore à 1200°C pour les amener à poids constant.

Dans ces nacelles on introduit 1000 à 1500 mg d'alliage grossièrement broyé en grains de 2 à 3 mm de diamètre. Elles sont installées dans l'appareil représenté ci-contre. On purge l'appareil à froid avec un lent courant d'argon passant sur du calcium chauffé au rouge pour fixer les dernières traces d'oxygène, d'azote et d'eau. De façon à ne pas risquer d'oxyder l'échantillon, le four n'est chauffé qu'après la purge. On envoie alors un courant de chlore dilué d'argon, le chlore étant séché par barbotage dans une solution d'anhydride phosphorique dans l'acide sulfurique concentré. La dilution du chlore par l'argon est nécessaire pour éviter une réaction trop brutale du chlore sur l'alliage ce qui provoquerait des projections. On laisse deux heures à 500°C puis un quart d'heure à $800-900^\circ\text{C}$. Il est bon d'utiliser un four à faible inertie thermique pour assurer une rapide succession des opérations.

Au sortir du four, il est nécessaire de porter les nacelles à 120°C pendant un quart d'heure pour faire perdre aux oxydes toute tendance à la réhydratation. Si l'on dispose d'un four électrique classique à résistance de nickel-chrome, il y a avantage, tant pour ménager le four à effectuer cette dernière calcination dans un four à gaz. Si par contre on opère avec le four à graphite dont il est question par ailleurs (2ème thèse, page 4 et suiv.) et qui permet de monter à 1400°C en quelques minutes, il est préférable de faire l'ensemble des opérations dans le même four.

c) dosage de l'azote.

Sous certaines réserves, sur lesquelles nous reviendrons à la fin de ce chapitre, il est logique de penser que l'azote se trouve dans l'alliage sous forme de nitrures. Or les nitrures, aussi bien de titane que d'aluminium, sont attaqués par des solutions concentrées et chaudes de soude aqueuse avec formation d'ammoniac. Le mode de dosage en découle :

2 à 5 grammes d'alliage pulvérisé et passé au tamis normalisé N° 200 sont traités par une solution aqueuse de soude à 10 % en poids. On recueille l'ammoniac dans une solution titrée d'acide chlorhydrique N/20 et titre en retour l'acide non consommé. Le titre en azote n'est jamais supérieur à 0,02 % et il est fréquemment si

faible qu'on ne décèle même pas l'ammoniac formé au réactif de Nessler.

Critique des méthodes décrites pour le dosage de O_2 et N_2

Les méthodes de dosages qui viennent d'être décrites ne sont pas à l'abri de toute critique. On sait, en effet, que l'oxygène qui altère le titane se trouve dans le métal sous trois formes (40).

a) à l'état combiné, sous forme de TiO_2

b) à l'état dissous, cette solution paraissant obéir à la loi d'Henry.

c) à l'état adsorbé, dans une proportion beaucoup plus faible, il est vrai.

Il en est de même pour l'aluminium.

Quant à l'adsorption des gaz, notamment de l'oxygène et de l'azote, par les alliages titane-aluminium, il n'existe, à ce sujet, aucune donnée dans la littérature; mais il n'y a aucune raison de penser que la solubilité de ces deux gaz est nulle dans les alliages titane-aluminium. Il peut donc y avoir là une cause d'erreur dans nos dosages.

On peut toutefois penser que le mode d'obtention des alliages compense dans une large mesure, cette cause d'erreur, en effet, lors de la réaction aluminothermique, à $2500-3000^\circ C$, la solubilité des gaz dans l'alliage doit être extrêmement faible; leur dissolution ne pourrait avoir lieu que lors du refroidissement, mais à ce moment là, le globule d'alliage est hermétiquement enfermé dans sa gangue de laitier, au travers de laquelle la diffusion de l'air ne s'effectue que très lentement. Seuls des essais de dégazage sous vide, dans un four à haute fréquence pourraient confirmer ces hypothèses, mais ils nécessitent un appareillage très complexe dont nous ne disposons pas. Par ailleurs, des micrographies montrent que nos alliages sont bien homogènes et ne présentent pas d'occlusions importantes.

e) Dosage du silicium et du fer.

Le silicium est dosé de la façon suivante : (41) (42)

Un échantillon d'alliage est chauffé avec de l'acide perchlorique jusqu'à dissolution complète (cette dissolution peut demander de 1 à 2 jours de chauffage); on refroidit, on dilue, et on filtre la silice qui a précipité. On sèche et pèse le résidu de silice. Pour s'assurer qu'aucune autre substance n'a précipité en même temps que la silice, on traite le résidu dans un creuset de platine par de l'acide fluorhydrique : le silicium est chassé sous

forme de tétrafluorure; il ne doit rien rester dans le creuset.

Le fer précipite en même temps que le titane lorsque l'on effectue la séparation titane-aluminium au moyen du cupferron. On redissout le précipité dans l'acide sulfurique concentré et on chauffe en présence d'acide nitrique fumant jusqu'à destruction complète de la matière organique, puis on dose le fer dans la solution limpide obtenue par la méthode volumétrique classique que nous rappelons brièvement.

On réduit le fer trivalent en fer bivalent par le chlorure stanneux en milieu fortement chlorhydrique; le titane tétravalent n'est pas réduit. On titre alors Fe^{2+} par le permanganate de potasse en présence d'ions PO_4^{3-} . (Méthode de Zimmermann (43)).

LES LAITIERS D'ALUMINOTHERMIE

Nous avons vu précédemment que les réactions d'alimino-thermie faites en présence de peroxyde de baryum ou de chaux et d'oxygène conduisaient à la formation de laitiers d'aluminates. Ce point particulier mérite qu'on lui accorde une certaine attention.

Si l'on procède, après refroidissement spontané d'un creuset d'aluminothermie, à une section dans un plan vertical on aperçoit le globule métallique noyé dans le laitier. A l'examen, le laitier lui-même présente de légères différences d'aspect qui sont dues à des vitesses inégales de refroidissement : en effet, les zones périphériques sont constituées par de petits cristaux alors que les zones centrales le sont par des cristaux relativement bien formés, mais enchevêtrés, de plusieurs millimètres de long, à facettes brillantes. Fréquemment, la partie en contact avec le globule d'alliage offre l'aspect d'un véritable dallage hexagonal. On ne décelez généralement que de minimes variations de composition chimique entre ces parties cristallisées de façon différente.

Broyé et tamisé, le laitier se présente comme une poudre gris-clair. Ce broyage est tout à fait aisé, car tous les échantillons obtenus allient à une dureté extrême une grande fragilité.

Nous traiterons tout d'abord de l'identification chimique des divers constituants avant d'exposer quelques-unes de leurs propriétés.

1 - ANALYSE DES LAITIERS -

L'analyse qualitative révèle, dans les laitiers, la présence de titane métallique, d'aluminium métallique, d'oxydes d'aluminium de calcium (ou de baryum suivant les cas) et de titane-IV. Les oxydes inférieurs de titane, s'il s'en trouve, n'y sont qu'à une très faible teneur, car la mise en solution d'un laitier débarrassé par attaque à l'acide fluorhydrique de ses métaux libres, mise en solution effectuée en atmosphère inerte, ne conduit jamais à des ions Ti^{III} . Quant aux oxydes BaO ou CaO , il y a tout lieu de penser qu'ils sont liés à l'alumine sous forme d'aluminate.

Nous avons mis au point la marche analytique suivante :

a) Dosage des métaux libres.

300 à 500 mg de laitier passé au tamis normalisé N° 100 sont traités par de l'acide fluorhydrique dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre pour procéder à la mise en solutions des alliages titane-aluminium précédemment décrite. Les oxydes, qui ont été fortement calcinés alors de l'aluminothermie ne passent pas en solution. On peut alors doser le titane par volumétrie dans cette solution, et l'aluminium par gravimétrie après séparation du titane au cupferron. Comme vérification, on précipite les deux hydroxydes et on pèse la somme $TiO_2 + Al_2O_3$.

b) Dosage des oxydes.

800 mg à 1 g de laitier (tamis N° 100) sont attaqués dans un creuset de quartz par 5 à 10 g de bisulfate de potasse jusqu'à dissolution totale. Cette opération demande les précautions habituelles; en particulier, on doit éviter de prolonger le chauffage au delà du temps strictement nécessaire, sinon on forme des pyrosulfates peu solubles.

Après refroidissement, on reprend par acide sulfurique 2N jusqu'à dissolution complète. Le sulfate de baryum précipité, tandis que le sulfate de titanyle et le sulfate d'aluminium restent en solution. On filtre, dilue à 500 cm³. BaSO₄ reste sur le filtre, on le calcine en présence d'acide sulfurique puis on le pèse. Dans la solution on dose les ions Al⁺⁺⁺ et Ti⁺⁺⁺ suivant la technique habituelle.

La méthode est applicable aux laitiers d'aluminate de calcium, moyennant quelques modifications dues à la solubilité du sulfate de calcium.

c) Calcul de la composition.

Le calcul de Ti, Al, et Ba est immédiat. On exprime Ba en BaO comme à l'ordinaire. Pour TiO₂ et Al₂O₃, on doit tenir compte du fait qu'une partie des oxydes trouvés vient des métaux libres que le pyrosulfate a également attaqués.

II - PROPRIETES DES LAITIERS -

Nous n'en dirons que peu de choses. Ces laitiers se caractérisent :

a) par un point de fusion élevé; des mesures effectuées grâce à la complaisance du Laboratoire des Réfractaires de la Société d'Electro-Chimie d'Ugine à Vénissieux sur des laitiers ayant subi un grillage oxydant pour amener les métaux libres à l'état d'oxydes ont donné des chiffres variant de 1560 à 1800° C.

b) Par une bonne résistance au choc thermique.

c) Par une extrême dureté : une arête vive raye une plaque d'acier au vanadium et, aussi aisément, le verre.

d) Par une excellente résistance à la corrosion, ce qui apparaît à la lecture du paragraphe "analyse"; les acides usuels à toutes concentrations et toutes températures sont sans effet ainsi que les alcalis et les halogènes.

EN RESUME

Nous venons de décrire les principaux modes d'obtention d'alliages titane-aluminium que nous avons mis au point à l'échelle laboratoire. Les méthodes analytiques dont l'exposé vient d'être fait, nous ont permis de déterminer la composition de ces divers alliages et des laitiers, sous-produits de leur fabrication.

Nous avons résumé, sur le tableau qui suit, les principales caractéristiques de ces alliages : produits mis en jeu pour les obtenir, titre calculé et titre réellement obtenu, teneur en titane, en aluminium et en impuretés, compositions des laitiers formés dans les cas où nous en avons fait l'analyse. En pratique nous nous sommes toujours limité au procédé faisant appel à la chaux et à l'oxyde.

Il reste maintenant à étudier ces alliages en eux-mêmes. Il est essentiel de remarquer que ces alliages se présentent sous forme de "produits chimiques" et non de "produits métallurgiques" ils n'ont en effet aucune des propriétés physiques et mécaniques propres aux métaux. En conséquence c'est à une étude chimique seulement que nous nous sommes livré à l'exclusion de toute étude métallurgique : diagramme thermique, dureté, résistance à la traction etc. Toutefois, nous avons fait appel à quelques moyens d'investigations physiques tels que la radiocristallographie, mais dans le seul but d'effectuer des vérifications. En effet, l'étude du comportement chimique des alliages nous a suggéré quelques hypothèses sur leur structure, hypothèses qu'il importait de vérifier pour écarter toute erreur systématique dans l'interprétation des faits chimiques.

La classification adoptée pour l'étude des alliages nous a été, pour ainsi dire, imposée par leurs propriétés chimiques qui présentent de profondes différences suivant la structure de ces alliages. C'est ainsi que nous examinerons successivement les alliages titrant moins de 37,28 % en titane, les alliages à plus de 37,28 et enfin les composés intermétalliques; la limite de 37,28 % correspond précisément à l'un d'eux.

Titre en Ti calculé	Matières engagées (en grammes)			Alliage obtenu :				Erreur sur le titre Ti calculé	Laitier. (Chiffres arrondis)			
	TiO ₂	Al	CaO	Ti %	Al %	O % sans forme Al ₂ O ₃	Fe, Si ensem- ble		Métaux libres %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %
10 %	100	585	300	9,75	89,20	0,9	- 0,15	- 2,5 %	1 %	2 %	34 %	67 %
20 %	100	285	200	21,3	77,4	1,1	- 0,2	+ 6,5 %	1 %	2,7 %	CaO 54 %	Al ₂ O ₃ 42,3 %
30 %	100	185	150	30,3	68,4	1,1	- 0,2	+ 1 %	1 %	3 %	CaO 54 %	Al ₂ O ₃ 42 %
37 %	100	147	150	37,2	61,8	0,8	- 0,2	+ 0,54	1 %	4,5 %	Al ₂ O ₃ 49 %	SiO ₂ 45,5 %
37,28 %	100	Extrait d'un des quatre alliages ci-dessus comme il est dit dans le texte.										
40 %	100	135	150	41,0	57,6	1,2	- 0,2	+ 2,5 %	- 1 %	8 %	39 %	52 %
45 %	100	118	150	44,1	54,6	1,1	- 0,2	- 2 %				
50 %	100	105	100	48,05	50,45	1,3	- 0,2	- 4 %	1,5 %	10,4 %	46,1 %	42 %
60 %	100	85	100	62,3	36,5	1,0	- 0,2	+ 3,8 %				
65 %	100	77	100	65,1	34	0,8	- 0,1	+ 0,18 %	4 %	11 %	45 %	40 %

au-delà la réaction ne donne pas d'alliages homogènes. Inclusions de métal dans le laitier(jusqu'à 50%)

CHAPITRE 4

PROPRIETES CHIMIQUES DES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM

Ainsi que nous l'avons dit à la fin du chapitre précédent, l'étude du comportement chimique des alliages titane-aluminium nous a amené à proposer, pour cette étude, un classement logique en fonction des différences de réactivité observées.

I - LES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM A MOINS DE 37,28 % de Ti.-

Si nous fixons à 37,28 % la limite supérieure de cette catégorie d'alliages nous ne lui assignons pas, en revanche, de limite inférieure précise. En effet, au-dessous de 1 % de titane environ de tels alliages deviennent de véritables produits métallurgiques et sortent par conséquent du cadre de notre étude. En pratique nous nous sommes limité à une teneur minimum de 10 % en titane. Les études de réactivité ont été effectuées et sur de l'alliages pulvérisé (tamis N° 30) et sur des grains de quelques millimètres de diamètre.

A - Aspect et propriétés physiques.

Tant à l'examen direct qu'à l'examen à la loupe binoculaire (G. : 10 à 20 x) les alliages à moins de 37,28 % de titane se présentent sous l'aspect d'un enchevêtrement de cristaux à facettes brillantes.

La densité apparente est très faible par suite d'une structure lacunaire, même dans le cas d'un échantillon réduit en poudre; elle peut être grossièrement évaluée à 2 environ. Par suite de cette structure lacunaire, la densité réelle n'est pas facile à mesurer. Le serait-elle qu'un autre facteur viendrait entacher d'erreurs les résultats : c'est, comme nous l'expliquerons dans un instant, la teneur variable en composé intermétallique TiAl_3 ($d = 2,73$) qui dépend non seulement du titre en titane de l'alliage mais aussi des traitements thermiques préalables.

La dureté augmente avec le titre en titane : un alliage à 10 % de titane offre une malléabilité notable alors que dès 20 - 25% la dureté - ayant comme corollaire une fragilité élevée - permet le broyage au mortier d'Abisch. La fragilité est également liée à la plus ou moins grande teneur en composés intermétalliques.

B - Propriétés chimiques.

L'expérience a montré que les divers alliages étudiés, de 10 à 37 % de titane ne présentaient entre eux que de minimes différences de réactivité, différences d'ailleurs purement quantitatives et non qualitatives. Tout ce qui va suivre concerne donc les quatre échantillons étudiés (voir tableau N°40).

Si l'on traite par une solution à 10 % d'acide chlorhydrique ou sulfurique un tel alliage, on observe un double phénomène :

a) l'apparition dans la solution d'ions Al^{+++} et Ti^{+++} (ces derniers partiellement oxydés en Ti^{+++} au contact de l'air).

b) la naissance, au sein du milieu réactionnel, de tablettes brillantes un peu analogues à du graphite de Ceylan. Ces tablettes restent inaltérées pendant tout le cours de l'attaque de l'échantillon et on peut les recueillir en fin de réaction.

L'analyse de cette substance lui confère la composition pondérale :

Ti 37,3 %

Al 62,7 %

ce qui, implique la formule $TiAl_3$. C'est donc le composé intermétallique dont il a déjà été question précédemment, (page 14) et auquel nous consacrerons une étude particulière par la suite (page 62). On peut peser le résidu de $TiAl_3$ et calculer le rapport : poids de $TiAl_3$ / poids d'alliage attaqué ou encore : titane sous forme de $TiAl_3$ / titane total. Le titane total est dosé après mise en solution de l'alliage au pyrosulfate de potasse fondu (voir § analyse). Des essais effectués sur divers échantillons donnent des résultats extrêmement discordants, même sur des alliages ayant un titre en titane à peu près identique mais préparé dans des opérations aluminothermiques différentes. Dans certains cas, la majeure partie du titane de l'alliage est sous forme de $TiAl_3$ alors que dans d'autres, la quantité de $TiAl_3$ formé ne correspond qu'à une faible proportion du titane total.

Si l'on y regarde de plus près, on constate que la vitesse de refroidissement de l'alliage après la réaction d'aluminothermie est le facteur déterminant la valeur de ce rapport.

Il serait quelque peu aventureux de vouloir établir une relation numérique entre cette teneur en $TiAl_3$ et la vitesse de refroidissement. Tout au plus, peut-on indiquer l'allure générale de ce diagramme et deux points expérimentaux (Fig. N° 10) :

a) le refroidissement instantané ($t = 0$) est irréalisable en pratique, la vitesse des échanges thermiques étant finie.

b) par immersion dans une grande masse d'eau, on passe de : 2500°C environ à 30° en 3 ou 4 minutes environ (point A). Le rapport titane sous forme de $TiAl_3$ / titane total dans l'alliage est alors compris, le plus généralement, entre 0,3 et 0,4.

c) si, aussitôt après réaction on introduit le creuset d'aluminothermie dans un four à gaz type Mecker porté à 1400 - 1500°C et que l'on procède à un refroidissement très lent, en 3 à 4 heures, en réduisant progressivement l'air et le gaz, ce rapport passe à 0,9 et même 0,95 (point B).

CRISTALLISATION DU $TiAl_3$

(En ordonnées, rapport du Ti sous forme de $TiAl_3$ au Ti total).

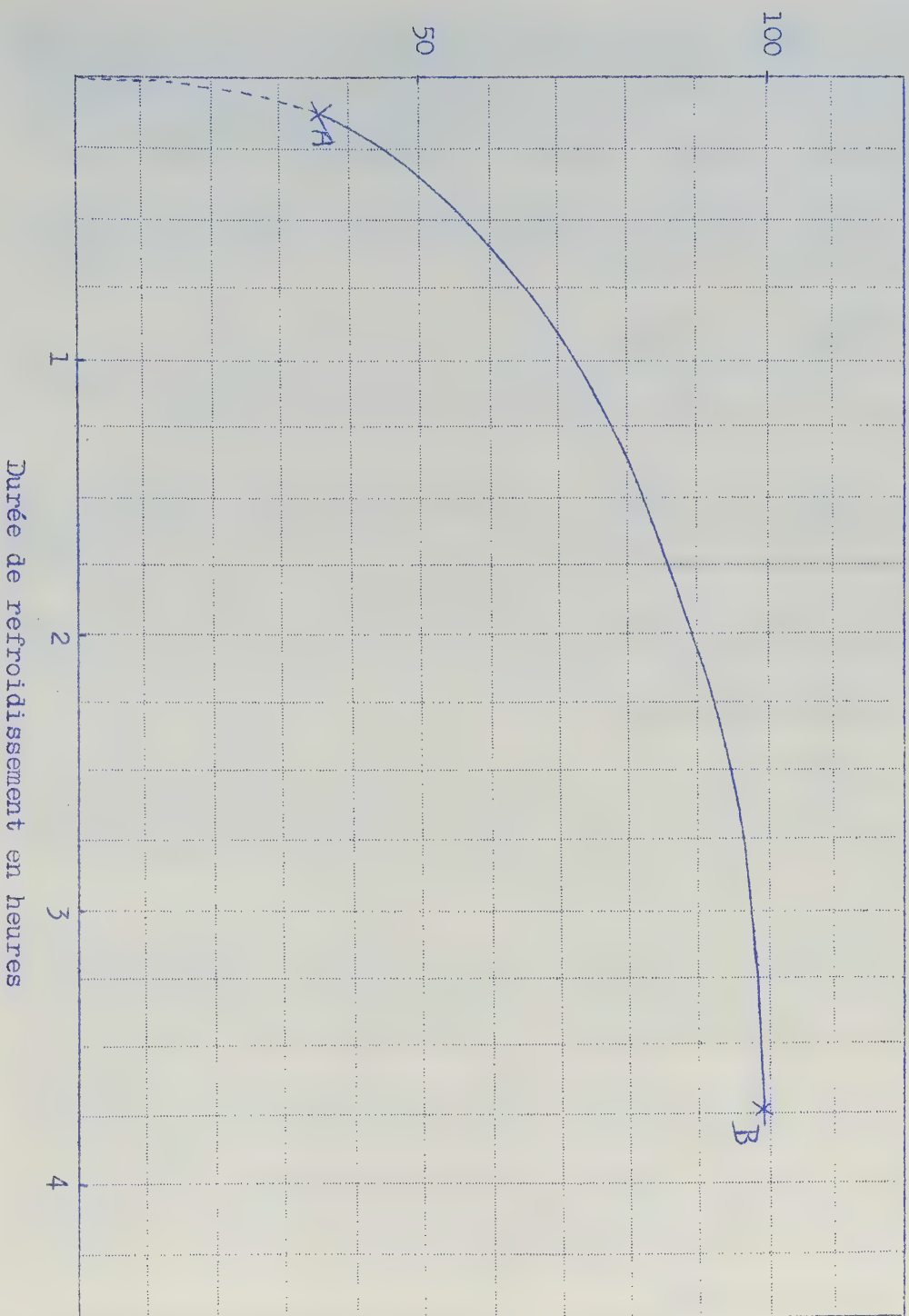


Figure N°10

d) si, enfin, on réchauffe à 1400-1500°C un alliage obtenu par trempe et qu'on le maintienne quelques heures à cette température, le rapport titane sous forme de $TiAl_3$ /titane total passe de 0,3 à 0,4 à 0,8 environ. Ces chiffres sont d'ailleurs très largement indépendants, dans le domaine étudié, de la teneur en titane total de l'alliage.

Nous pouvons maintenant poursuivre l'étude des propriétés chimiques de ce type d'alliage.

1°- Action des acides.

- acides dilués : nous venons d'en décrire les effets : mise en solution d'aluminium et titane, libération de $TiAl_3$.

- acides concentrés : à froid, les acides usuels, à l'exception de l'acide nitrique et des acides organiques, attaquent les alliages aluminium-titane. Cette attaque est activée par chauffage. Elle est très violente avec l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique en particulier; l'acide fluorhydrique et l'eau régale à chaud attaquent même le composé $TiAl_3$ de sorte qu'en fin de compte la totalité de l'alliage passe en solution.

2°- Action des bases.

L'ammoniaque et les bases organiques aminées sont sans action. Les bases alcalines, par contre, en solution aqueuse ou hydroalcoolique donnent lieu à une réaction analogue dans une certaine mesure à celle des acides minéraux (attaque de Al et libération de $TiAl_3$). Mais il y a lieu de faire une distinction :

a) l'alliage attaqué est très riche en $TiAl_3$ (alliage refroidi lentement ou recuit) : l'attaque par les alcalis dissout l'aluminium et il reste $TiAl_3$ inattaqué. Nous verrons plus loin qu'en solution concentrée et à chaud les alcalis attaquent également $TiAl_3$.

b) l'alliage est pauvre en $TiAl_3$, donc riche en titane et aluminium libres (alliage trempé). Dans ce cas les alcalis dissolvent sélectivement l'aluminium libre et il reste un mélange de Ti métallique et de $TiAl_3$. Nous nous bornons maintenant à signaler cette réaction que nous examinerons de façon détaillée lors de l'étude de des alliages à plus de 37 % de titane.

3°- Action des sels.

La plupart des sels minéraux, en solution aqueuse, sont sans action. Toutefois, les solutions concentrées de sels cuivriques et de sels mercuriques, à chaud, déterminent une certaine réaction, assez lente il est vrai, qui conduit dans le premier cas à un échange électrochimique de l'aluminium et du cuivre, dans le second cas à la libération de mercure métallique et à la formation de sels basiques d'aluminium. En même temps du $TiAl_3$ est libéré mais ce type de réaction n'est jamais complet et a plutôt l'allure d'une corrosion

superficielle que d'une véritable réaction. C'est pour cela que nous n'en avons pas poussé l'étude plus avant.

4°- Action des halogènes.

a) A l'état libre et à froid, comme sur l'aluminium pur, le chlore est sans effet; le brome réagit avec une extrême violence; l'alliage s'enflamme et il y a formation de $TiBr_4$ et $AlBr_3$; l'iode est sans action.

b) A l'état libre et à chaud, le chlore, le brome et l'iode réagissent énergiquement. Le chlore commence à agir à 290-300°C. Il se forme respectivement $TiCl_4$, $TiBr_4$ et TiI_4 .

c) En solution dans divers solvants organiques :

- en solution benzénique et à chaud, il y a halogénéation du noyau benzénique, l'alliage jouant le rôle de catalyseur, ce qui se produit d'ailleurs avec de nombreux autres métaux.

- dans le tétrachlorure de carbone, l'action est généralement faible sauf dans le cas du brome qui donne du tétrabromure de titane si le tétrachlorure de carbone est rigoureusement anhydre, mais le plus souvent on observe la formation d'oxybromures mal définis et goudronneux.

5°- Réactifs divers.

L'eau oxygénée, même le perhydrol, sont sans action.

On sait, que l'alcool isopropylique est capable de réagir sur l'aluminium en donnant de l'isopropylate d'aluminium mais que cette réaction est le plus souvent inhibée par la mince pellicule d'alumine qui recouvre l'aluminium. Il est connu que l'on peut activer l'aluminium par les substances telles que l'iode ou le chlorure mercurique (44). Nous avons constaté que le chlorure d'aluminium anhydre catalysait également cette réaction, ainsi d'ailleurs que l'isopropylate d'aluminium lui-même.

L'action de l'alcool isopropylique sur les alliages titane-aluminium à moins de 37 % de titane donne lieu à une faible réaction qui s'arrête assez rapidement, bien avant que tout l'aluminium présent soit dissous. Il est rare que du $TiAl_3$ soit libéré.

EN CONCLUSION :

Dans les cas où tout le titane est sous forme de $TiAl_3$:

a) Les réactifs attaquant l'aluminium provoquent la dissolution de ce dernier et libèrent le composé $TiAl_3$.

b) Si le réactif utilisé est capable d'attaquer également : $TiAl_3$ ($NaOH$, HF , $KHSO_4$ fondu) ; la réaction se poursuit jusqu' à mise en solution totale de l'alliage.

Hypothèses sur la structure de ce type d'alliages :

Compte tenu de cela et de ce que nous avons dit au début du chapitre au sujet de la vitesse de cristallisation de $TiAl_3$, nous pouvons dire que les alliages titane-aluminium à moins de 37,28 % de titane sont constitués par des cristaux de $TiAl_3$ précipitant, au refroidissement, au sein de l'aluminium. Le titane initialement présent dans l'alliage ne peut passer intégralement à l'état de $TiAl_3$ que si la vitesse de refroidissement a été lente ou si l'alliage , refroidi brutalement après sa préparation aluminothermique a subi un long recuit à 1400 - 1500°C au minimum.

Ce résultat confirme les hypothèses de H. Bohner (45).

II - LES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM A PLUS DE 37,28 % de Ti.

A - Aspect et propriétés physiques.

L'aspect de ces alliages les différencie profondément de ceux que nous venons d'étudier; en effet ces derniers se présentaient comme un conglomérat de cristaux alors que la section d'un alliage à haute teneur en titane est homogène. Même à la loupe binoculaire on ne distingue pas de cristaux, en général tout au moins.

Dureté : la dureté caractérise tous les alliages de ce type. On peut aisément les broyer et les pulvériser.

B - Propriétés chimiques.

1°- Introduction.

L'examen des propriétés chimiques confirme la première impression qu'avait donné l'aspect de ces alliages, à savoir que nous avons affaire à des produits totalement différents de ceux précédemment étudiés, à faible teneur en titane.

Par ailleurs, de 37 % à 65 % de titane environ nous n'avons pas constaté de différences fondamentales de réactivité entre les divers échantillons étudiés. Il faut faire une exception pour certains alliages de titre compris entre 37,28 et 53 % environ. En effet, il arrive fréquemment que l'on décèle du $TiAl_3$ en plus ou moins grande proportion dans ces alliages.

Nous pouvons essayer d'expliquer ainsi la présence de ce composé : il se peut que dans une certaine zone de la masse en cours de réaction aluminothermique du titane et de l'aluminium se trouvent en présence dans des proportions correspondant à un alliage à moins de 37 % de titane; il se forme alors du $TiAl_3$, en faible quantité il est vrai car on sait que c'est surtout en cours de refroidissement qu'il peut se former; ce $TiAl_3$ du fait de sa haute stabilité thermique (46) subsiste dans la suite de la réaction.

2°- Action des acides.

- Les acides organiques sont sans action.

- L'acide chlorhydrique et l'eau régale donnent lieu à une attaque assez vive à froid qui s'accélère encore à chaud; cette attaque conduit à la mise en solution de l'alliage avec formation d'ions Al^{+++} et Ti^{+++} ou Ti^{++++} avec l'eau régale) et à l'apparition d'un résidu généralement peu important sur la nature duquel nous reviendrons par la suite.

- Les acides nitrique, iodhydrique, perchlorique, phosphorique et sulfurique n'attaquent pas à froid; la réaction s'amorce par chauffage mais s'arrête au refroidissement. Elle ne progresse d'ailleurs que lentement et la mise en solution complète de l'alliage demande plusieurs jours de chauffage à reflux.

- Nous ferons une mention particulière pour l'acide fluorhydrique. Ainsi que nous l'avons dit dans le § "Analyse des alliages" l'acide fluorhydrique (solution commerciale à 38 % diluée 1/1) additionné d'un peu d'acide sulfurique dissout la totalité de l'alliage. Par contre, à la dilution 1/5 il produit une réaction beaucoup plus calme, que l'on a d'ailleurs intérêt à modérer encore par réfrigération. Lorsque l'attaque paraît terminée on constate qu'il y a un résidu représentant environ 1/10^e du poids total de l'échantillon attaqué. Si l'on agite le liquide ce résidu prend un aspect soyeux très caractéristique. Au microscope il se montre constitué par de très fines aiguilles. L'analyse lui confère la composition Ti 84,2%, Al 15,8 % ce qui correspond à la formule de structure Ti_3Al . C'est donc un nouveau composé intermétallique, non encore décrit, auquel nous consacrerons une étude particulière.

3°- Action des sels.

- Le chlorure mercurique en solution saturée à 15°C donne lieu à une réaction généralement assez vive; il y a formation de mercure métallique et de sels basiques d'aluminium; mais la réaction ne progresse jamais jusqu'à l'élimination complète de l'aluminium de l'alliage.

Il en est de même avec le sulfate de cuivre en solution à 300 g par litre. On observe souvent la formation de cuivre colloïdal.

- Le tétrachlorure de titane anhydre ne réagit ni à froid ni à l'ébullition (E760 : 136°C) même en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Par contre, vers 500°C il est possible de mettre une réaction en évidence : on observe la formation de chlorure d'aluminium et de trichlorure de titane $TiCl_3$. Ce dernier, de couleur violacée, est entraîné par les vapeurs de $TiCl_4$ passant en excès, car il n'est pas volatil dans ces conditions; comme il est insoluble dans le tétrachlorure de titane on peut le récupérer aisément par extraction au tétrachlorure de carbone : $TiCl_4$ est entraîné et $TiCl_3$ reste insoluble; on peut le recueillir et l'analyser. L'appareil

utilisé pour ces essais est le même que celui que nous avons décrit lors de l'étude de la réaction de TiCl_4 sur l'ilménite (Chapitre 1). Nous avons opéré à la pression atmosphérique et aux environs de 500°C

Si l'on admet que l'aluminium et le titane de l'alliage réagissent séparément, on peut écrire des réactions telles que celles-ci.



En réalité, les deux réactions doivent se superposer.

Dans ces conditions, il n'est pas possible de procéder à une élimination sélective de l'aluminium.

- On sait que le chlorure d'aluminium est capable de réagir (49.50) à 1000°C et sous 10^{-4} mm sur l'aluminium en donnant un sous chlorure AlCl lequel se décompose en redonnant AlCl_3 et de l'aluminium à un très haut degré de pureté.

Nous avons constaté que le chlorure d'aluminium est également susceptible de réagir sur les alliages titane-aluminium à plus de 37 % de titane. La réaction ne se produit qu'en l'absence rigoureuse d'humidité, à 1000°C et sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm. Le chlorure d'aluminium, dans ces conditions, ne réagit pas sur le titane de l'alliage mais uniquement sur l'aluminium selon la réaction:



Comme précédemment ce monochlorure se décompose en aluminium et chlorure d'aluminium. L'aluminium peut être recueilli en particulier sur une nacelle de graphite, ce corps semblant favoriser la décomposition du sous-chlorure.

On arrive ainsi à enrichir notablement en titane un échantillon d'alliage. Partant d'un alliage à 48 % de titane nous sommes arrivé au maximum à 65 % de titane; dès ce moment la réaction ne progresse plus. Si l'on part d'un alliage à 65 % en titane la réaction a lieu avec une vitesse très faible ou nulle.

Il ne paraît donc guère possible dans ces conditions d'obtenir du titane pur à partir des alliages titane-aluminium.

4°- Réactifs divers.

- L'eau oxygénée et le perhydrol sont sans action.

- L'alcool isopropylique ne réagit pas, même en présence de chlorure d'aluminium ou d'isopropylate d'aluminium (ce dernier catalysant également l'action de l'alcool isopropylique sur l'aluminium).

- Le soufre réagit vivement, à condition d'amorcer la réaction

comme une aluminothermie ordinaire ($\text{BaO}_2 + \text{Al}$) avec formation d' Al_2S_3 et de TiS_2 . Si l'on opère le refroidissement de la masse réactionnelle à l'abri de l'oxygène de l'air on peut recueillir le mélange de deux sulfures, détruire le sulfure d'aluminium par l'eau et recueillir le sulfure de titane à un degré de pureté de 98-99 %, sinon le sulfure de titane s'enflamme au contact de l'air en donnant de l'oxyde de titane et de l'anhydride sulfureux.

- L'azote à 1000°C et sous 760 mm donne une nitruration superficielle.

- L'ammoniac, dans les mêmes conditions, donne lieu à une nitruration plus complète; le dosage de l'azote (compté en AlN et TiN) indique que la nitruration a affecté de 40 à 60 % de l'alliage.

5°- Action des halogènes.

- A froid : le chlore est sans action; la réaction ne débute qu'à $290-300^\circ\text{C}$ et s'arrête si l'on refroidit au-dessous de 280°C ; il se forme TiCl_4 et AlCl_3 .

- Le brome réagit à la température ordinaire avec une grande violence : l'alliage s'enflamme.

- L'iode donne également une réaction violente, avec inflammation, mais qu'il faut généralement amorcer par un léger chauffage.

- En solution dans le tétrachlorure de carbone, et au reflux ($E_{760} = 76^\circ\text{C}$) les trois halogènes réagissent. Dans le cas du chlore, il faut opérer par barbotage pour maintenir la saturation en chlore dissous; dans le cas du brome et de l'iode nous avons opéré en solution M/10.

La réaction n'est pas facile à interpréter : il se forme des produits goudronneux, de couleur acajou, dus probablement au fait que le tétrachlorure de carbone employé n'était pas rigoureusement anhydre.

6°- Action du tétrachlorure de carbone.

Dès $450-500^\circ\text{C}$ le tétrachlorure de carbone est capable de réagir sur les alliages titane-aluminium à plus de 37 % de titane suivant le schéma :



L'appareil utilisé pour ces essais est le même que celui que nous avons déjà décrit à plusieurs reprises (action du TiCl_4 sur l'ilménite par exemple). On retrouve donc dans la nacelle qui contenait l'échantillon d'alliage du carbone amorphe. Si l'alliage utilisé est partiellement oxydé, l'oxyde qui s'y trouve réagit avec

CCl_4 en donnant du phosgène et un chlorure :



Avec l'alumine par contre, cette réaction est pratiquement irréalisable de sorte que le résidu que l'on trouve dans la nacelle est constitué par du carbone amorphe et de l'alumine.

7°- Action des bases alcalines sur les alliages titane-aluminium à plus de 37,28 % de titane.

L'action des bases alcalines sur les alliages titane-aluminium à plus de 37,28 % de titane présente un haut intérêt. En effet, son étude systématique nous a permis d'en tirer d'une part un mode d'obtention du titane métallique pulvérulent, utilisable dans certaines conditions comme produit métallurgique et d'autre part, de précieuses indications sur la structure de l'alliage de départ.

Nous avons étudié l'action, sur plusieurs échantillons d'alliages titane-aluminium, passés au tamis normalisé N° 100, de solutions de soude aqueuse (et plus tard, de potasse, de lithine et de chaux) de concentrations variées (de 1 à 10 % en poids) ; la température choisie a été celle de l'ébullition au reflux de ces solutions alcalines. Nous avons également étudié l'influence de divers adjuvants. Ces essais vont être décrits en détail.

a) Méthodes d'étude.

L'étude de la cinétique d'une réaction se fait, ordinairement en prélevant à intervalles réguliers de petits échantillons dans la masse réactionnelle, échantillons que l'on refroidit brutalement pour arrêter la réaction puis que l'on analyse pour situer le stade d'évolution des réactifs mis en jeu.

Il est plus commode et aussi plus exact de suivre de façon continue l'évolution de la réaction; en effet, en prélevant des échantillons périodiquement on court le risque de ne pas arrêter instantanément la réaction et aussi de ne pas saisir un stade d'évolution intermédiaire.

Parmi les diverses méthodes physiques qui permettent de suivre la progression d'une réaction, nous avons choisi la conductométrie.

En effet, la réaction qui se produit est la suivante :

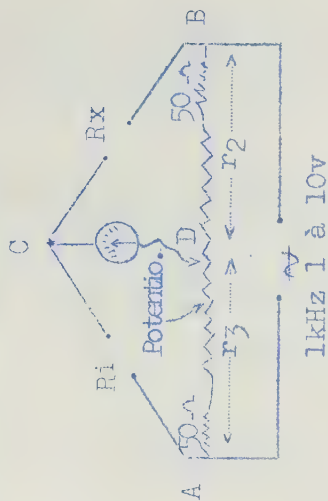


1 NaOH, complètement dissocié donc très conducteur, est remplacé par 1 AlO_2Na peu dissocié, donc peu conducteur. Il en résulte que la conductivité diminue lorsque la réaction progresse.

Nous avons construit un conductomètre électronique dont le schéma est donné ci-contre (Fig. 11 et 12). Il est basé sur le principe du pont de Wheatstone. Le courant de mesure est fourni par un

C O N D U C T O M E T R I E

1°/ Schéma de principe :



- L'équilibre a lieu lorsque

$$R_x = R_1 = \frac{r_2}{r_3}$$

- Le potentiomètre a une résistance de 50Ω et les deux petites résistances latérales, 50Ω .

- Le rapport $\frac{r_2}{r_3}$ peut donc varier de :

$$\frac{50}{500 + 50} = \frac{1}{11} \text{ à } \frac{500 + 50}{50} = 11$$

2°/ Schéma théorique.

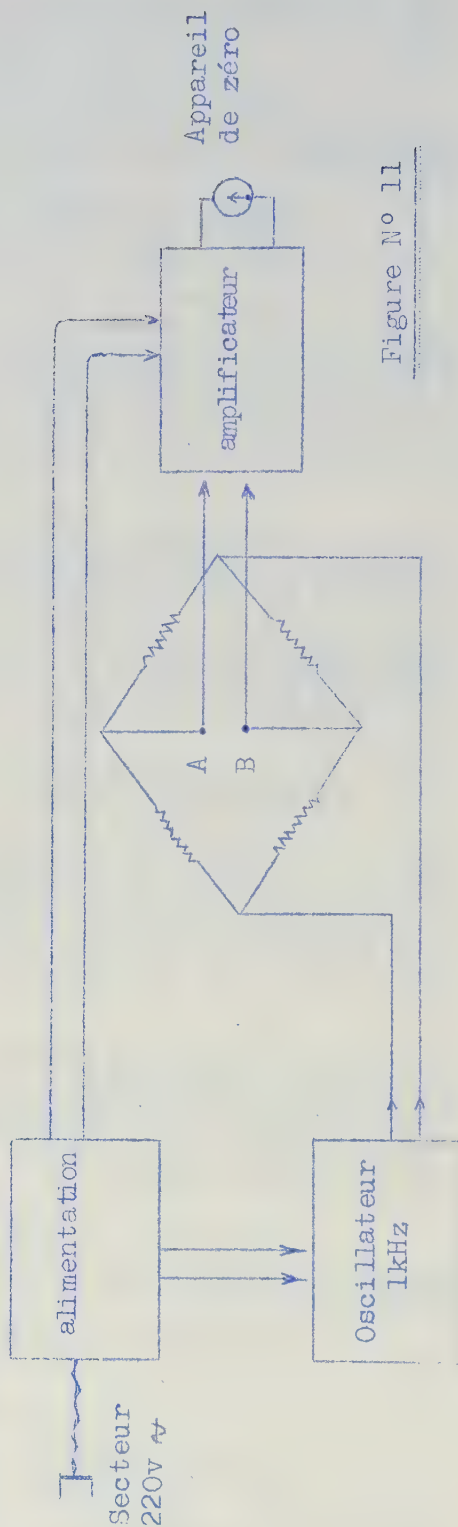


Figure N° 11

30/ SCHEMA COMPLET.

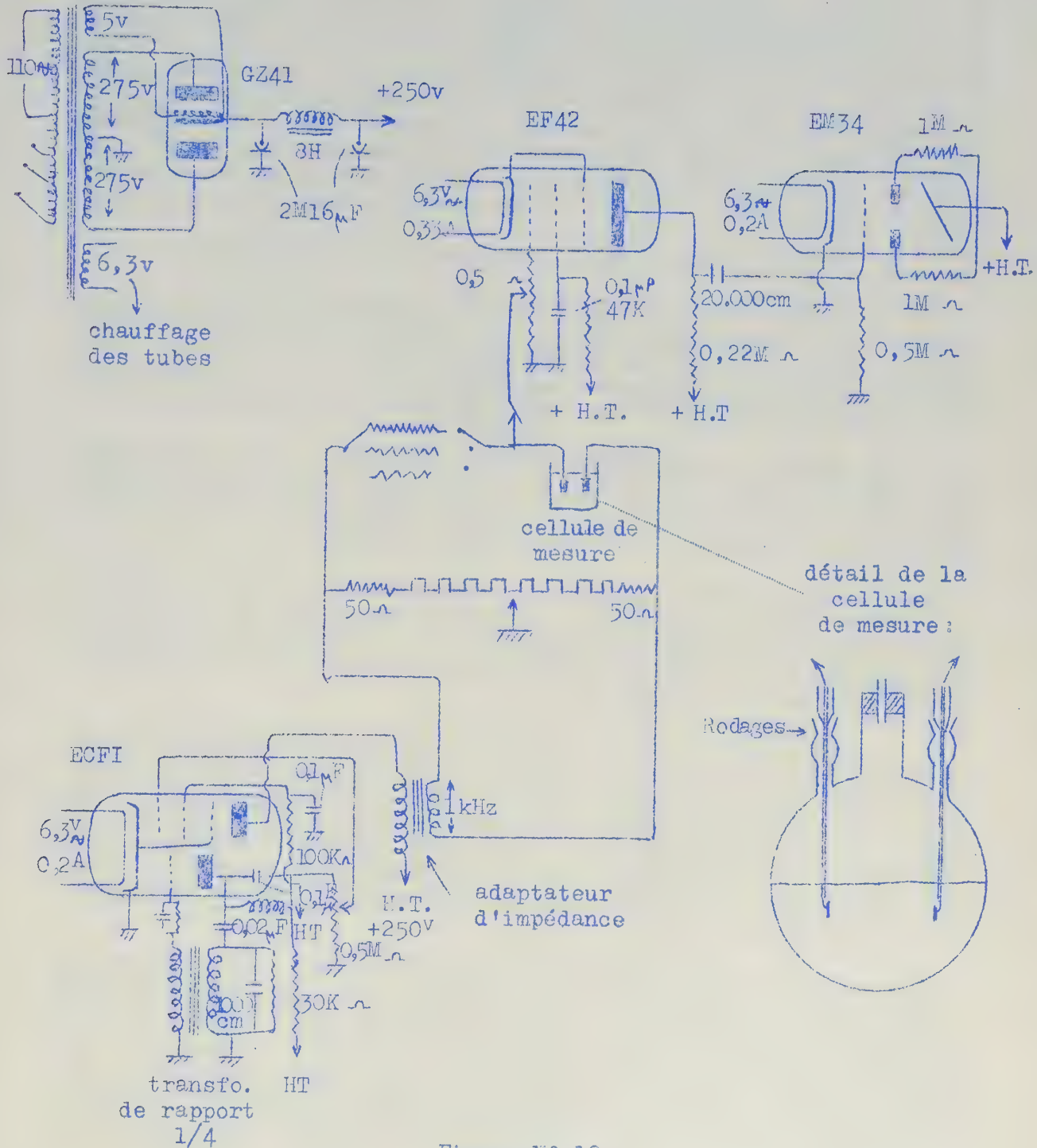


Figure N° 12

oscillateur séparé à la fréquence de 1 kHz et sous une tension réglable de 1 à 10 volts efficaces; la tension de 1 kHz a été choisie pour éviter la polarisation de la cellule de mesure.

La tension de déséquilibre qui apparaît entre A et B est amplifiée par le tube EF 42 (Rimlock à pente fixe, $R_i=0,5\text{ M}$, $s=9,5$) puis appliquée entre cathode et grille d'un indicateur cathodique du type EM 4. Lorsque le pont est équilibré, cette tension est nulle et le secteur d'ombre de l'indicateur est ouvert au maximum. On lit directement sur le cadran de P la valeur de la résistance en ohms. L'appareil a été étalonné au moyen d'une boîte de résistance. Les électrodes sont des plaques de platine platiné de 10 x 10 mm recouvertes de verre sur la face arrière pour éviter des interférences par les lignes de force cheminant à la surface du verre. Tous les fils de liaison sont en cuivre argenté de 12/10^e de mm de diamètre pour ne pas introduire de résistance parasite. Tous les raccords sont soudés.

On peut adresser deux reproches à cette méthode :

a) l'ébullition de la soude dans le ballon en verre Pyrex amène progressivement une mise en solution de la silice du verre (et accessoirement de certains autres oxydes acides tels que B_2O_3). Cette dissolution a pour conséquence une augmentation de la résistivité car NaOH (très dissociée) est remplacée par SiO_3Na_2 peu dissocié.

b) Malgré les précautions prises (filtre à chaux sodée dont le schéma est donné ci-contre) on ne peut éviter une légère carbonisation de la soude en cours de réaction, carbonisation qui augmente également la conductivité de la solution étudiée.

Pour éliminer ces deux inconvénients, nous avons opéré par une méthode différentielle qui consiste à mesurer, non plus la conductivité de la solution étudiée, mais le rapport de sa conductivité à celle d'une solution étalon. Pour cela nous avons réalisé le montage schématisé sur la fig. 13.

En A sont connectées les électrodes du ballon témoin dont la forme, la contenance et la qualité de verre sont identiques à celles du deuxième ballon dans lequel est effectué l'attaque de l'alliage. Le ballon témoin contient uniquement une solution aqueuse de soude. Le deuxième ballon dans lequel est effectuée l'attaque est connecté en B. Chaque ballon est rempli d'une même quantité, d'une même solution de soude, protégée des poussières et de la carbonatation par le filtre déjà décrit.

Malgré les précautions prises au montage, on n'arrive pas à disposer les électrodes de façon à avoir, à température donnée une conductivité rigoureusement identique pour les deux ballons ; les différences sont de l'ordre de 2 à 3 %. Pour les compenser, on met en série avec le ballon le moins résistant un petit rhéostat à réglage fin, sans constante de température, et on équilibre le pont grâce à ce rhéostat lorsque les deux ballons emplis d'une même solution de soude sont portés à l'ébullition au reflux. Il est bon de

CONDUCTOMETRIE : Méthode différentielle.

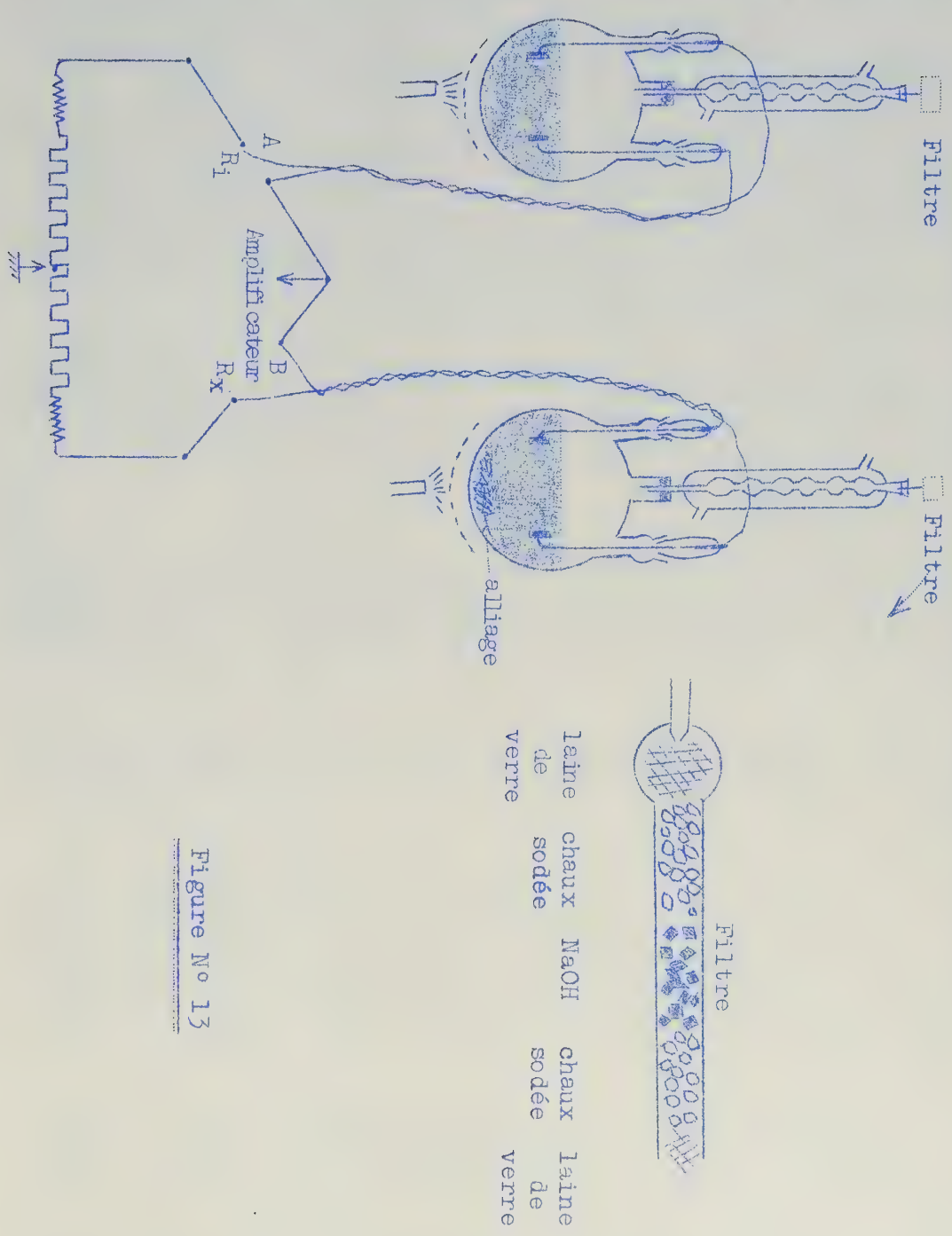


Figure No 13

procéder à l'équilibrage pour chaque concentration de solutions alcalines utilisées.

Ainsi réalisée, la conductométrie convient parfaitement tant que l'on utilise des solutions de soude de concentration pondérale inférieure à 3%. Pour des concentrations plus élevées la conductivité des solutions devient trop grande pour que la précision des mesures soit satisfaisante, et il faut alors faire appel à la méthode que nous allons décrire qui procède par dosages chimiques.

Une série d'échantillons d'environ 1 g, passés au tamis N° 100 est traitée au reflux pendant 2, 4, 6, 8 ... jusqu'à 24 heures, par des solutions de soude à 1, 2, 4, 6, 8, 10 % en poids. Au bout du délai fixé pour l'attaque, on refroidit énergiquement, on filtre et recueille d'une part l'alliage dans lequel on dose Ti, Al et O₂ et d'autre part la solution d'aluminate dans laquelle on peut, à titre de cérification, doser l'aluminium.

Pour les solutions de soude à 1, 2, 3 % la conductométrie et la méthode chimique donnent des résultats pratiquement identiques; au-delà la méthode conductométrique donne des résultats d'autant plus discordants que la concentration de la soude est plus élevée.

b) Résultats.

Nous donnons ci-contre deux courbes relatives à deux alliages à 43 % et resp. 48 %. Ces courbes nécessitent peu de commentaires; il y a simplement lieu de noter qu'à partir de 6 % la soude est capable d'éliminer la quasi-totalité de l'aluminium présent dans l'alliage.

Nous avons porté en ordonnées le rapport, exprimé en %, de la quantité d'aluminium éliminée à la quantité d'aluminium initialement présente dans l'alliage; l'élimination complète correspond donc à la valeur 100.

On obtient ainsi un produit que l'on peut appeler "titane Raney" par analogie avec le nickel obtenu dans des conditions analogues. Ce titane Raney n'est pas du titane pur. A l'analyse, on trouve une teneur en oxygène qui varie de 1 à 10 %, et le plus souvent 1 ou 2 % d'aluminium non éliminé qui semble correspondre à la présence dans l'alliage de départ de petites quantités de composés intermétalliques stables à la soude.

L'analyse montre que l'oxygène se trouve dans le titane Raney sous forme d'oxyde de titane hydraté et non de titanate de soude. Les traces de sodium que l'on décèle doivent provenir d'une adsorption par l'oxyde de titane hydraté, adsorption qu'un lavage prolongé n'arrive pas à supprimer. Il n'y a, en outre, que de très faibles quantités d'oxygène sous forme d'alumine, car celles qui existaient initialement dans l'alliage attaqué n'a pas résisté, bien que calcinée, à l'action de la soude concentrée à l'ébullition.

La présence d'oxygène dans le titane Raney peut s'expliquer

ATTAQUE, par NaOH, d'un ALLIAGE TiAl à 48,05 % de TITANE

(en ordonnées, rapport, en % de aluminium éliminée/aluminium total de l'alliage.)

paramètre : Conc. pondérale de NaOH

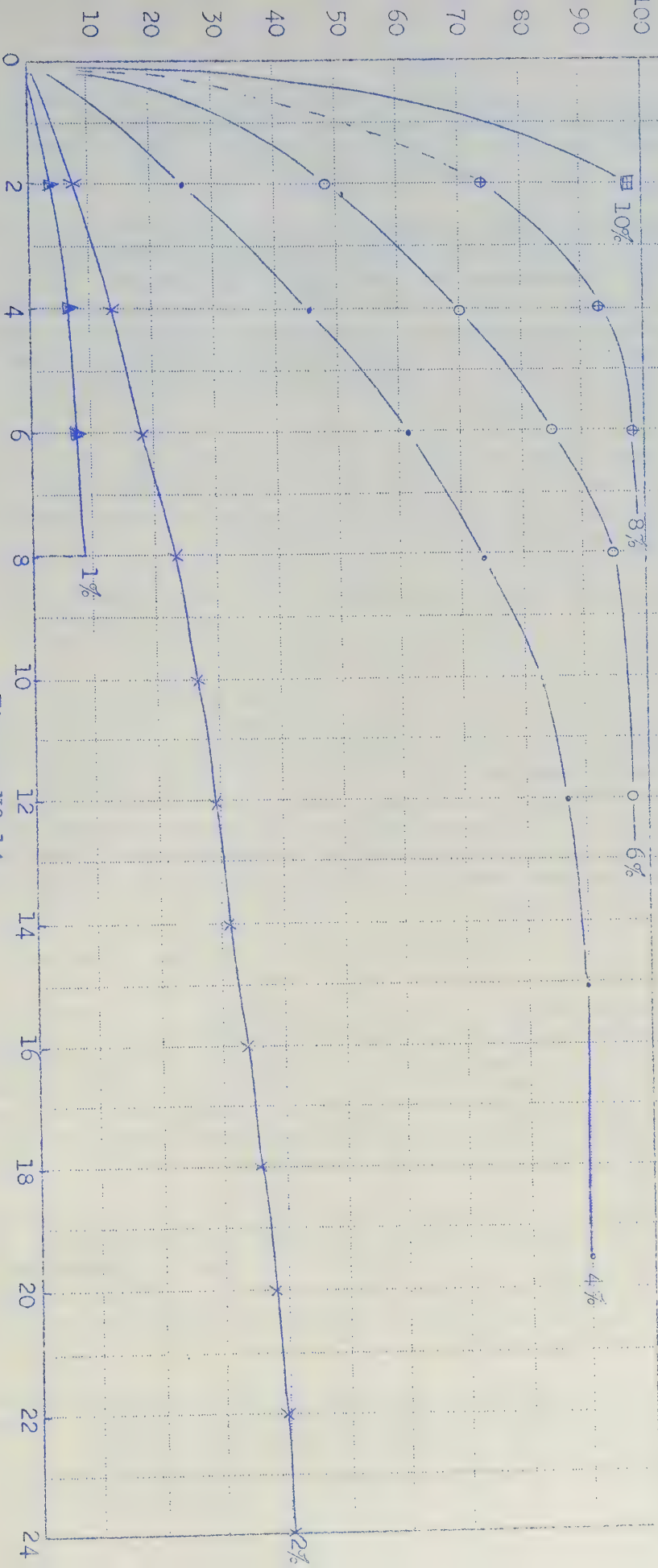


Figure No 14

de deux façons : ou bien le titane est oxydé, en cours de réaction par l'oxygène dissous, ou bien il réagit sur l'eau suivant le schéma:



Il semble qu'il faille admettre que le titane Raney est oxydé par cette réaction car si l'on effectue l'attaque alcaline de l'alliage en présence des réducteurs et antioxygène classiques (métol, hydroquinone, benzaldéhyde, sels ferreux, sels titaneux, hydrosulfite de soude) le taux d'oxygène du titane obtenu reste rigoureusement identique, ainsi d'ailleurs que le taux d'enrichissement en titane, à celui obtenu sans réducteur; ceci semble prouver que l'oxygène dissous est sans action sur cette oxydation.

c) Influence de divers facteurs sur l'attaque à la soude.

- L'influence de la concentration et de la durée de l'attaque est indiquée par les courbes ci-jointes. Fig. 14.

- L'influence des réducteurs vient d'être mentionnée.

- L'influence de la nature de l'alcali est la suivante :

Nous nous sommes limité à LiOH, KOH, NaOH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, du fait de sa faible solubilité ne permet pas une étude reproductible. Des essais systématiques nous ont montré que la vitesse d'attaque dépend uniquement de la concentration en ions OH' . En effet, des solutions contenant un équivalent-gramme par litre d'ions OH' (24g/l LiOH, 40 g/l NaOH, 56 g/l KOH) donnent des vitesses de réaction identiques; pour des solutions de concentration pondérale identique, les vitesses d'attaque sont très sensiblement dans le rapport inverse des masses moléculaires des bases.

- Influence de la teneur en titane de l'alliage de départ :

Nous avons commencé l'étude de la réaction de la soude sur les alliages titane-aluminium par des alliages à 48-50 % de titane mais devant l'intérêt que présente actuellement tout procédé d'obtention du titane, nous avons pensé qu'il était avantageux de partir d'un alliage aussi riche que possible en titane pour économiser l'aluminium. L'expérience montre, malheureusement, que cette façon de voir n'est pas conforme à la réalité pour deux raisons :

a) il est possible d'obtenir des alliages à 50 % de titane relativement exempt de composés intermétalliques en procédant à un refroidissement brutal après aluminothermie. Or, ces composés résistent à l'attaque à la soude et on les retrouve dans le "titane Raney" sans possibilité de séparation, d'où la nécessité de partir d'un alliage exempt de composé intermétallique.

b) la vitesse de réaction d'une soude de concentration donnée diminue à mesure que le titre en titane de l'alliage s'élève, ce qui nous semble en conformité avec les données de la cinétique : c'est ainsi qu'un alliage à 65 % de titane ne réagit plus que très lentement avec la soude.

Il faut donc se résigner, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces alliages, à sacrifier un poids d'aluminium égal à celui du titane que l'on veut obtenir.

d) Desoxydation de la poudre de titane Raney.

On sait (51) que le titane n'est malléable que si sa teneur en oxygène reste inférieure à environ 0,1 % (les teneurs en azote, hydrogène et carbone étant également à faire entrer en ligne de compte). Or notre poudre de titane contient fréquemment de 4 à 6 % d'oxygène, parfois plus; en outre, cette poudre est quelque peu pyrophorique et, abandonnée à l'air, elle s'oxyde peu à peu en quelques jours jusqu'à disparition complète du titane métallique. Cette poudre de titane serait donc inutilisable en métallurgie si nous n'avions constaté qu'elle jouit de la précieuse propriété d'être desoxydable : l'oxygène qui la souille se trouve sous forme de TiO_2 hydraté qui, il est logique de le supposer, est fixé à la surface des grains de titane. Or, l'oxyde de titane hydraté se dissout aisément dans les acides minéraux usuels et en particulier dans l'acide sulfurique.

Après des essais systématiques, nous avons mis au point le mode opératoire suivant :

la poudre de titane est traitée à froid par une solution à 5 % en poids d'acide sulfurique. On agite énergiquement pendant 5 minutes, on filtre, on lave à l'eau et on recommence le traitement avec une solution à 10 % additionnée de 1 % d'acide fluorhydrique. On ne doit pas observer d'attaque sensible du titane, attaque qui se traduirait par un virage au bleu-violacé de la liqueur acide et par un dégagement d'hydrogène. On lave jusqu'à disparition de la réaction des ions H^+ dans le filtrat et on sèche à l'acétone.

Donnons, pour fixer les idées, un exemple numérique précis :

Nous partons de 5,0141 g d'alliage de composition : Ti : 48,05 % , Al : 50,8 % , O₂ : 1,05 % , Fe : 0,1 % . Après 10 heures de chauffage à reflux avec 500 cm³ de soude à 6 % , nous obtenons : 2,2510 g de poudre de titane brute. Cette poudre titre 7,2 % en oxygène (compté en oxygène élémentaire); après desoxydation, on obtient : 2,0106 g de titane à 0,27 % d'oxygène; il reste encore 1,5% d'aluminium; le fer a dû disparaître lors du lavage acide car on ne le décèle plus dans le titane Raney. Il y a intérêt à conserver cette poudre de titane humectée de benzène pour éviter qu'elle ne se réoxyde.

Ce taux de 0,27 % d'oxygène est le plus bas que nous ayons réussi à obtenir.

e) Aspects industriels du procédé.

Nous venons ainsi d'établir la possibilité d'obtenir du titane pulvérulent à un degré de pureté convenable à partir de certains alliages titane-aluminium.

La transposition de ce procédé au stade industriel est parfaitement concevable. Toutefois, les chiffres que nous avons donnés pour les vitesses d'attaque, les rendements, les taux d'oxydation et le degré de pureté du titane obtenu seraient à reconsidérer pour une exploitation industrielle rentable, ainsi d'ailleurs que les propriétés mécaniques du métal obtenu soit par fusion, soit par frittage de notre poudre de titane. Mais de tels essais sont du domaine des laboratoires industriels.

Indépendamment de cela, il y aurait avantage à réaliser l'attaque par la méthode du contre-courant c'est-à-dire que l'alliage de départ serait attaqué par une solution de soude déjà concentrée en aluminate alors que les alliages de plus en plus enrichis en titane seraient soumis à l'action de solutions de plus en plus concentrées en soude. Cette façon de procéder aurait un double intérêt :

a) diminuer la violence de la réaction

b) fournir, en fin de réaction, une solution relativement concentrée en aluminate de soude immédiatement utilisable pour la préparation d'alumine destinée à la métallurgie de l'aluminium. (procédé Bayer).

HYPOTHESES SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES TITANE-ALUMINIUM

A PLUS DE 37,28 % DE TITANE

Les alliages de ce type se caractérisent en premier lieu par l'absence quasi-totale de composé intermétallique, dans la mesure tout au moins où nos méthodes d'étude chimique nous auraient permis de mettre en évidence de tels composés; $TiAl_3$ ne s'y trouve que dans le domaine 37,28 - 53 % de titane et Ti_3Al n'y intervient que pour quelques % en poids au maximum, cette teneur nous paraissant assez largement indépendante des traitements thermiques contrairement à ce qui a lieu pour $TiAl_3$.

Par ailleurs, la solubilité de l'aluminium dans le titane est faible; sa valeur il est vrai n'est pas encore bien déterminée: 0,03 % d'après W.L. Fink (loc.cit.), 0,23 % selon M. Bosshard (52) mais 26 % d'après un travail récent (53).

Quoiqu'il en soit, si l'on tient compte de la possibilité de séparer le titane de l'aluminium par traitement à la soude, il y a tout lieu de penser que les alliages de ce type sont constitués par de l'aluminium précipitant au refroidissement au sein du titane, tandis qu'une partie de l'aluminium s'unit à du titane en formant probablement une solution solide; c'est sur l'importance de cette fraction d'aluminium en solution solide que les auteurs sont en désaccord.

Les deux métaux gardent toutefois une individualité chimique suffisante pour que l'on puisse procéder à l'élimination sélective de l'aluminium et récupérer ainsi le titane.

LES COMPOSES INTERMETALLIQUES TITANE-ALUMINIUM

Nous avons déjà rappelé dans la partie "Historique" l'état actuel des connaissances sur les composés intermétalliques titane-aluminium.

a) $TiAl_3$ est connu avec certitude.

b) $TiAl$, Ti_2Al_3 et $TiAl_4$ ont été signalés mais leur existence reste très problématique; $TiAl_4$, entre autres, n'apparaît en aucune façon sur le diagramme thermique titane-aluminium connu de façon précise de 0 à 37 % de titane.

Nous n'avons jamais pour notre part, décelé ces trois composés; nous avons cru entrevoir $TiAl_2$ (à 47,05 % de titane) mais il nous est impossible de le confirmer.

Nous donnerons donc quelques indications sur $TiAl_3$, complétées par nos propres observations, puis décrirons Ti_3Al , non encore signalé.

I - LE COMPOSE INTERMETALLIQUE $TiAl_3$ -

a) Constantes physiques.

Point de fusion : $1355^\circ C$ (Manchot et Leber - loc.cit.).

Réseau cristallin : quadratique $a = 5,424 \text{ \AA}$ $c = 8,574 \text{ \AA}$
(Fink, Van Horn et Budge - loc. cit.)

Densité : $D : 2,74$ (Manchot et Leber - loc. cit.)

Nos propres mesures ont donné $D^{20}_4 : 2,73$

Dureté : très cassant. Raye à peine l'acier et le verre

Stabilité thermique : la dissociation à la température de fusion est insensible.

b) Propriétés chimiques.

Nos observations confèrent à $TiAl_3$ une réactivité quelque peu moindre que celle qu'on lui attribuait jusqu'à présent.

A la température ambiante $TiAl_3$ se recouvre spontanément d'une pellicule d'oxydes, du type "couvrant" qui le protègent efficacement de la corrosion.

A - ACTION DES ACIDES :

A froid, les acides organiques sont sans action, les acides minéraux sont également sans action à l'exception de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique, ce dernier dans une moindre mesure.

A chaud, les acides organiques ne réagissent pas. En revanche de nombreux acides minéraux donnent lieu à une attaque. Avec l'acide sulfurique concentré il y a formation de SO_2 et libération de soufre élémentaire. Les autres acides conduisent à une mise en solution du titane et de l'aluminium, sans que l'on puisse mettre en évidence une attaque sélective de l'un des deux métaux.

B - ACTION DES SELS :

- Les solutions de sulfate de cuivre sont sans action.

- Le chlorure mercurique en solution saturée à chaud produit une réaction assez violente qui se traduit par l'apparition de mercure métallique et d'ions aluminium et titane en solution.

- Le chlorure de titane au reflux (ébullition : 136°C -760mm) ne réagit pas, mais à 500°C et à la pression ordinaire il réagit, comme c'était à prévoir, en donnant du trichlorure de titane TiCl_3 et du chlorure d'aluminium AlCl_3 . Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'attaque sélective de Ti ou d'Al.

C - ACTION DES BASES :

- L'ammoniaque et les bases organiques aminées sont sans action; l'ammoniac donne une réaction de nitruration analogue à celle que nous avons décrite page 46 relativement aux alliages titane-aluminium à plus de 37 % de titane.

- La soude, en solution aqueuse, réagit à froid dès que sa concentration pondérale est supérieure à 10 % environ. A chaud la réaction a lieu pour des concentrations plus faibles (5 %). Il y a formation d'aluminate de soude, tandis que le titanate qui doit se former transitoirement s'hydrolyse en donnant de l'oxyde de titane hydraté.

D - ACTION DES HALOGENES :

- A l'état libre : le chlore réagit à partir de 300°C en donnant du chlorure d'aluminium AlCl_3 et du tétrachlorure de titane. Le brome réagit violemment à froid, avec inflammation de l'alliage; on obtient les bromures correspondants. La réaction avec l'iode doit être amorcée par chauffage vers 50°C .

- En solution : dans des solvants organiques tels que le benzène et le tétrachlorure de carbone, les trois halogènes ne donnent lieu à aucune réaction même au chauffage à reflux.

E - REACTIFS DIVERS :

- Les autres réactifs dont nous avons étudié l'action sur TiAl_3 ne provoquent aucune corrosion : c'est le cas de l'eau oxygénée et du perhydrol, des alcools aliphatiques inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol). Il faut faire une exception pour le bisulfate de potasse fondu qui conduit à une mise en solution totale de TiAl_3 .

c) Formation de TiAl_3 dans les alliages titane-aluminium.

Nous avons déjà examiné en détail (page 42) la question de la formation du composé TiAl_3 dans les alliages titane-aluminium à moins de 37 % de titane, ainsi que l'isolement et l'analyse de ce composé. Nous ne reviendrons donc pas sur ces divers points.

II - LE COMPOSE INTERMETALLIQUE Ti_3Al -

a) Isolement.

Nous avons déjà signalé (page 48) l'apparition du composé intermétallique Ti_3Al lorsque l'on attaque par l'acide fluorhydrique dilué certains alliages titane-aluminium à plus de 37 % de titane. La formation de ce composé ne nous semble pas obéir à des règles aussi précises que celles qui président à la naissance de TiAl_3 ; en particulier, la vitesse de refroidissement de l'alliage et sa teneur en titane totale paraissent peu influencer la quantité de Ti_3Al formée dans un alliage donné.

Par ailleurs, il arrive très fréquemment que l'analyse révèle la présence de silicium dans ce que l'on suppose être Ti_3Al ; il doit alors s'agir de composés ternaires déjà décrits (54) (55) de formule $n\text{TiAl}_4$, SiAl_4 ; d'après L. Lévy (54) ne serait égal à 9. De plus, la réactivité chimique de Ti_3Al se trouve, comme nous l'avons constaté par la suite, très voisine de celle de l'alliage d'où l'on veut l'extraire. De ce fait, nous n'avons pu isoler que de faibles quantités de ce composé aussi sommes-nous tenu à faire quelques réserves sur les mesures effectuées sur Ti_3Al .

b) Propriétés physiques.

Ti_3Al se présente, au microscope, sous l'aspect de fines aiguilles. En suspension dans l'eau il donne des reflets soyeux très caractéristiques. Sa dureté est analogue à celle de TiAl_3 .

Nous n'avons pas pu déterminer son point de fusion avec précision. A 1800°C , en atmosphère d'argon, dans le four électrique à résistance de graphite décrit par ailleurs, on n'observe pas de fusion.

Une mesure de densité nous a donné $D_4^{20} = 3,53$.

c) Propriétés chimiques.

La réactivité de Ti_3Al est en tout point comparable à celle de $TiAl_3$.

En particulier la mise en solution, en vue d'une analyse , peut être effectuée par la méthode à l'acide fluorhydrique que nous avons décrite page 30.

RESUME ET CONCLUSIONS

1°- Nous avons établi que le tétrachlorure de titane réagit sur l'ilménite en donnant de l'oxyde de titane tandis que le fer et les autres métaux sont éliminés à l'état de chlorures; le silice et l'alumine présentes dans l'ilménite ne sont pas éliminées.

2°- Nous avons étudié divers procédés de préparation aluminothermique d'alliages titane-aluminium; parmi ces divers procédés, nous en avons retenu un qui fournit des alliages bien homogènes avec un rendement de l'ordre de 85 % (par rapport à TiO_2 mis en oeuvre) : il consiste à opérer en présence de chaux vive comme fondant et d'oxygène gazeux qui, en brûlant une partie de l'aluminium engagé, élève la température de réaction. Nous avons ainsi obtenu une série d'alliages titrant de 10 à 65 % de titane.

3°- Nous avons sommairement étudié les laitiers d'aluminate de calcium qui prennent naissance dans la réaction d'aluminothermie conduite comme il vient d'être dit.

4°- Nous avons mis au point les méthodes analytiques permettant de déterminer la teneur des alliages préparés en titane, aluminium et impuretés; oxygène, azote, fer et silicium.

5°- Un examen préliminaire des propriétés chimiques des divers alliages nous a amené à diviser leur étude en alliages à moins de 37,28 % de titane et alliages à plus de 37,28 % de titane.

- Nous avons étudié la chimie des alliages à moins de 37,28% de titane ainsi que la formation, au sein de ces alliages, du composé intermétallique $TiAl_3$. A la suite de cette étude, nous avons émis quelques hypothèses sur la structure de ces alliages.

- Nous nous sommes ensuite livrés à une étude identique sur les alliages à plus de 37,28 % de titane. Dans ces alliages, le titane et l'aluminium conservent une large individualité chimique, ce qui nous a permis de procéder au moyen de divers réactifs à un enrichissement en titane par élimination sélective de l'aluminium. Toutefois, seules les solutions aqueuses de bases alcalines, dans des conditions que nous avons déterminées, permettent d'éliminer la totalité de l'aluminium. On obtient ainsi une poudre de titane "Raney" oxydée superficiellement. Nous avons étudié un mode de désoxydation de cette poudre; on en arrive ainsi à du titane pulvérulent, d'un degré de pureté convenable, utilisable en métallurgie (56).

NOTE COMPLÉMENTAIRE

Au moment de mettre sous presse, nous avons eu connaissance de deux publications récentes (57) (58) sur les alliages titane-aluminium, accompagnées l'une et l'autre de diagrammes thermiques présentant entre eux de notables différences, comme on peut le constater sur les reproductions que nous en donnons (page 68).

Ces deux diagrammes font apparaître l'un et l'autre le composé $Ti Al_3$. Au-dessous de 37,28 % de Titane, comme nous en avons émis l'hypothèse, on a affaire à du $Ti Al_3$ précipitant, au refroidissement, au sein de l'aluminium, et de 37,28 à 53 %, ce même $Ti Al_3$ précipite dans du Titane § . (59)

Le composé Ti_3Al que nous avons décelé par voie chimique ne ressort pas sur ces diagrammes.

Les auteurs ne donnent aucune indication sur le comportement chimique des alliages.

Figure N° 15

Diagramme Ti-Al selon OGDEN , MAYKUTH et FINLAY Trans.A.I.M.E.
 déc. 1951,p.1150
 et GRUHL.Metall. Mars 1952,p. 134

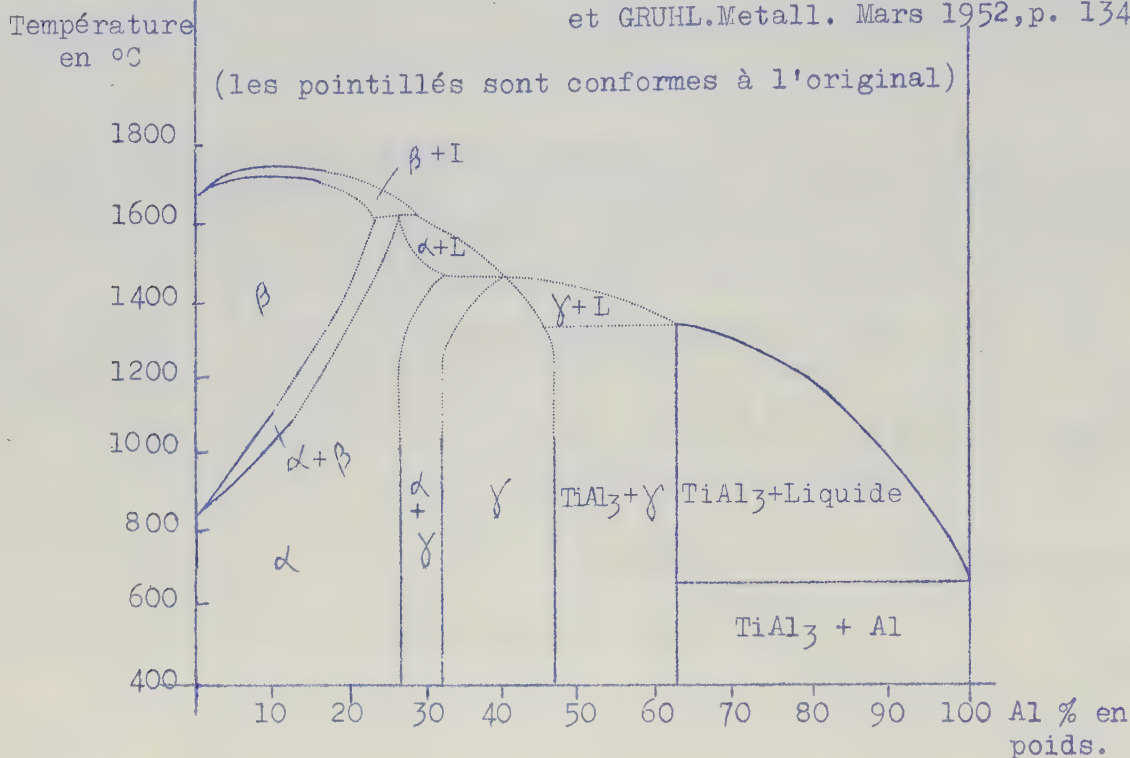
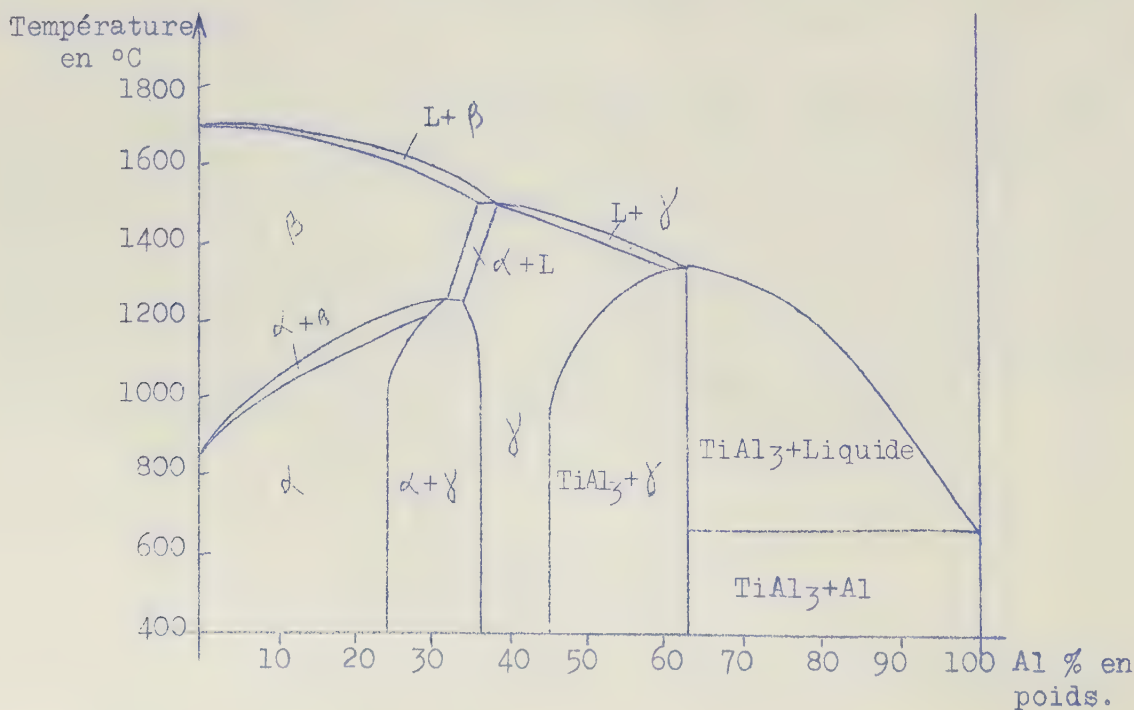


Diagramme Ti-Al selon ROSTOKER & KESSLER. Iron Age 169(1952)136.



B I B L I O G R A P H I E

INTRODUCTION -

- 1 - FRIEDEL et GUERIN - Ann. Chi. et Phys. 5è série 8 (1876) 45
- 2 - C. PASCAUD - C.r. 231 (1950) 1232.

CHAPITRE I -

- 3 - DEMARÇAY - C.r. 104 (1887) 111.
CAMBOULIVES - C.r. 150 (1910) 175.
- 4 - P. PASCAL - Traité de Chimie minérale - tome 5 p. 612.
Masson Ed. Paris 1932.
- J. BARKSDALE - Titanium p. 150 et suiv. Ronald Press C°
New York 1949.

CHAPITRE 2 -

- 5 - TROMBE - Ann. Chim. 18 (1943) 97.
- 6 - WEISS et KAISER - Z. anorg. Chem. 65 (1910) 345.
- 7 - F. WÖHLER - Lieb. Ann. 113 (1860) 248.
- 8 - F. WÖHLER, F.R. MICHEL - Lieb. Ann. 115 (1860) 105.
- 9 - F.R. MICHEL - Dissert. Göttingen 1860 - p. 16.
- 10 - H. RÖHRIG - Metallwirtschaft 10 (1951) 105
Hauszeitschrift Aluminium 3 (1931) 33.
- 11 - L. GUILLET - Bull. Soc.Enc. 103 (1902) 244.
- 12 - K.A. KÜHNE - Electrochem.Met.Ind. 7 (1909) 127.
- 13 - E. van ERCKELENS - Met. Erz. 20 (1923) 207.
- F. FOERSTER et G. GRUBE, dans : O. Neuss. Beiträge zur Metallurgie - Dresden 1921 p. 32.
- 14 - H. RÖHRIG - Metallwirtschaft 10 (1931) 105.
- 15 - W. MANCHOT et P. RICHTER - Lieb. Ann. 357 (1907) 140.
- 16 - W.L. FINK, K.R. Van HORN et P.M. BUDGE - Pub. Am. Inst. Min.
Metall. Eng. 393 (1931) 4.
- 17 - W.L. FINK, K.R. Van HORN et P.M. BUDGE - Trans. Am. Inst.Min.
met.Eng.Inst.Metals Division (1931) p. 422.

- 18 - H. MOISSAN - C.r. 122 (1896) 1302.
- 19 - H. MOISSAN - Bull. Soc. Chim. 315 (1896) 1282.
- 20 - M. BOSSHARD - Bull. Schweiz. Elektrotechn. Verein.
18 (1927) 117
- 21 - M. BOSSHARD - Z. Metallk. 19 (1927) 288.
- 22 - A.V. ZEERLEDER et M. BOSSHARD - Z. Metallk. 19 (1927) 462.
- 23 - H. BOHNER - Z. Metallk. 26 (1934) 271.
- 24 - W. MANCHOT et A. LEBER - Z.anorg.Chem. 150 (1926) 29.
- 25 - W. MANCHOT et P. RICHTER - Lieb. Ann. 357 (1907) 140.
- 26 - W.L. FINK - Voir réf. 16.
- 27 - E. KORDES - Z. phys. Chem. A. 162 (1932) 109.
- 28 - L. GUILLET - Génie Civil 41 - (1902) 394.
- 29 - E. Van ERCKELENS - Met. Erz. 20 (1923) 206.
L. LEVY - C.r. 106 (1888) 66.
- 30 - L. WEISS et H. KAISER - Z. anorg.Chem. 65 (1910) 359.
- 31 - T. BURCHELL - Inst. min. metall. Londres - Juillet 1949.
- 32 - MEERSON et LIPKES - J.Appl.Chem. UssR. 13 (1940) 1176.
- 33 - J. CUEILLERON et C. PASCAUD - C.r. 233 (1951) 745.
- 34 - H. LOHMANN - Elektrochem. Z. 26 (1919) 29.
- 35 - J.M. MERLE - USP 2.395.286 - 19 fév. 1946.
- 36 - BERTHOUD - Précis de chimie-physique - pages 200-201.
Gauthier-Villars Paris 1945.
- 37 - G. CHARLOT et D. BEZIER - Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale p. 56 - Masson Paris 1945.
- 38 - W.J. KROLL - Amer.Inst.Mining.Met.Engin.Techn.Publ. N° 1965 -
Chicago 1946 (R.S. Dean, J.R. Long, F.S.Wortman et
E.T. Hayes).
- 39 - G. CHARLOT et D. BEZIER - op. Cit. 89-90.
- 40 - DEAN WALTER - Anal. Chem. 22 (1950) 297.
- 41 - MEIER et FLEISCHMANN - Z.anal.Chem. 88 (1932) 88.

- 42 - FOWLER - Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 4 (1932) 382.
 - 43 - G. CHARLOT et D. BEZIER - op.cit. p. 312.
 - 44 - J.H. GLADSTONE et A. TRIBE - J.Chem.Soc. 39 (1881) 1
41 (1882) 5
 - 45 - H. BOHNER - Z. Metallk. 26 (1934) 271.
 - 46 - E. KORDES - Z. phys.Chem. A 162 (1932) 109.
 - 47 - O. RUFF et NEUMANN - Z.anorg.Chem. 128 (1923) 81.
 - 48 - BILLY - Ann.Chim. 27 (1921) 12 - Thèse Paris 1921.
 - 49 - P. GROSS - Inst.Mining. and Met. London 1949 p. 461.
 - 50 - P. GROSS , C.S. CAMPBELL, P.J.C. KENT, D. LEVY - Disc. Faraday
Soc. 4 (1948) 206.
 - 51 - H.I. FUSFELD, J.T. GILBERT - Phys.Rev. 77 (1950) 302
75 (1949) 1626
 - 52 - M. BOSSHARD - Bull.Schweiz.Elektrotechn. Verein 18 (1927) 117
 - 53 - J. of METALS - dec. 1951 p. 1150.
 - 54 - L. LEVY - C.r. 106 (1888) 66.
 - 55 - L. LEVY - C.r. 121 (1895) 1148.
 - 56 - REMINGTON ARMS Co - U.S.P. 2.575.962 - 30.9.50.
 - 57 - W. GRUHL - Metall. - Mars 1952. p. 134.
 - 58 - W. ROSTOKER et H.O. KESSLER - Iron Age 169 (1952) 1936
 - 59 - J. CUEILLERON et C. PASCAUD - C.r. 235 (1952) 1220.
-

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

FOUR ELECTRIQUE A RESISTANCE DE GRAPHITE

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Mars 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu

et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean SARRAILH

